

Ein neues chemisches Photometer mittelst Quecksilber-Oxalat zur Bestimmung der Intensität der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes und Beiträge zur Photochemie des Quecksilberchlorides.

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 16. October 1879.)

Wässriges Quecksilberchlorid zersetzt sich nach Boullay¹⁾ im Sonnenlichte in Quecksilberchlorür, Salzsäure und Sauerstoff. Jedoch geht diese Zersetzung äusserst langsam vor sich. Die Lösungen des Quecksilberchlorides in Äther (A. Vogel²⁾), sowie in Alkohol, zersetzen sich ungleich rascher. Nicht nur Äther und Alkohol, sondern alle organischen Substanzen, welche oxidationsfähig sind, befördern die Zerlegung des Quecksilberchlorides in Chlorür und Chlor, welches schliesslich eine oxydierende Wirkung auf die organischen Substanzen äussert.

Ich beobachtete eine bedeutende Zunahme der durch Licht bewirkten Ausscheidung von Quecksilberchlorür, wenn einer gesättigten wässrigen Quecksilberchloridlösung Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Seignettesalz, Rohrzucker, Traubenzucker, Mannit, Tannin, Pyrogallussäure zugesetzt wurde. Diese Lösungen werden am Tageslichte (besonders in der Sonne) bald getrübt und scheiden einen Niederschlag von Quecksilberchlorür aus, welcher häufig mit organischen Substanzen verunreinigt ist (zum Beispiel beim Tannin). Die Zersetzung eines Gemenges von Quecksilberchlorid mit Oxalsäure geschah von allen erwähnten Substanzen am raschesten und die Lichtempfindlichkeit eines derartigen Gemenges wurde nur durch das Gemisch von Quecksilberchlorid mit Ammoniumoxalat übertroffen. Deshalb wendete ich mein Augenmerk hauptsächlich diesen Gemengen zu. Ich werde sie einzeln behandeln und erwähne gleich, dass ich mein Photometer auf die Zersetzung eines Gemenges von Quecksilberchlorid mit Ammoniumoxalat gründe.

Quecksilberchlorid und Oxalsäure.

Die gemischten Lösungen dieser beiden Verbindungen bleiben, selbst wenn sie ganz concentrirt und zu etwa gleichen Theilen gemischt waren, beim Aufbewahren unter vollständigem Lichtausschlusse

¹⁾ Gehlen's Journ., Bd. II, pag. 91; Landgraebe: «Über das Licht», 1834, pag. 97.

²⁾ Es bildet sich dabei Quecksilberchlorür und Quecksilbercarbonat.

ganz klar und unverändert. Ich fand eine bei einer mittleren Temperatur von 16° C. aufbewahrte Probe noch nach einem Monat ohne Spuren einer Zersetzung. Nach Schoros¹⁾ soll sich das Gemenge beim Erhitzen (ohne dass Licht darauf fällt) schwach trüben. Ich konnte keine baldige Zersetzung des Gemenges in der Siedehitze constatieren, sobald alles (auch schwaches) Tageslicht ausgeschlossen war. Erst als ich ein Gemenge von 1 Vol. gesättigter Quecksilberchloridlösung mit 2 Vol. gesättigter Oxalsäurelösung durch 6 Stunden in einem vor Licht geschützten Wasserbade auf 100° C. erhitzte, war eine sehr schwache Trübung bemerkbar; die zum Versuche dienenden 100 cm^3 hatten aber keinen wägbaren Niederschlag ausgeschieden.

Becquerel hatte in Gemeinschaft mit Fremy gefunden, dass ein Gemenge von Oxalsäure und Quecksilberchlorid ohne Gasentwicklung im Lichte sich trübt und einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür ausscheidet²⁾. Diese Bemerkung fand ich soweit richtig, als anfangs aus der Flüssigkeit kein Gas entweicht, wohl aber gegen das Ende der Operation. Das bei dieser Zersetzung frei werdende Chlor oxydiert die Oxalsäure zu Kohlensäure (unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure), welche anfangs von der wässerigen Lösung absorbiert wird und erst, wenn diese gesättigt ist, entweicht. Wird das lichtempfindliche Gemenge, noch bevor es dem Lichte ausgesetzt ist, mit Kohlensäure gesättigt, so entweicht die bei der Reaction frei werdende Kohlensäure gleich zu Beginn der Zersetzung.

Becquerel suchte diese Reaction zur Construction eines chemischen Photometers zu verwenden, indem er 6.5 g Quecksilberchlorid und 12.5 g Oxalsäure in 100 cm^3 Wasser löste, dem Licht aussetzte und vorschlug, das ausgeschiedene Quecksilberchlorür zu wägen. Er bemerkte wohl, dass die Zersetzung nicht regelmässig verläuft, glaubte aber die Resultate ein und derselben Versuchsreihe durch die Formel

$$P = C \left(1 - \frac{1}{e^{at}} \right)$$

ausdrücken zu können, wo P das Gewicht des ausgeschiedenen Quecksilberchlorürs bedeutete, t die Zeit der Exposition am Lichte und C eine Constante, die das Gesamtgewicht des Chlorürs angibt, welches in einer sehr langen Zeit aus der Lösung ausgeschieden werden kann; e und a sind ebenfalls Constante.

Bei der näheren Betrachtung erscheint aber diese Formel ganz unbrauchbar, weil die Grösse der Constanten nirgends angegeben ist und die Zeit t der Exposition am Lichte zu verschiedenen Jahres- und Tageszeiten einen variablen Wert und Effect hat. Die Wirkung des Lichtes auf dieses Gemenge nimmt mit der Dauer derselben bedeutend ab.

In seinem interessanten Werke «Étude sur la force chimique continue dans la lumière du Soleil», 1875, verwirft Marchand die Verwendung des Quecksilberchlorides wegen seiner unregelmässigen Zersetzung im Lichte und geht auf die Benützung eines lichtempfindlichen Gemenges von Oxalsäure und Eisenchlorid über.

Ich suchte die Ursache und Grösse dieser Unregelmässigkeiten bei der Zersetzung von Quecksilberchlorid mit Oxalsäure im Lichte zu erforschen, um dieselben entweder zu beseitigen oder corrigieren zu können.

Die Concentration und die Mischungsverhältnisse der Lösungen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure haben auf die Schnelligkeit der Zersetzung durch das Licht grossen Einfluss. Hier differieren die Angaben Becquerel's und Marchand's. Der erstere gab zum Quecksilberchlorid etwa die doppelte Menge Oxalsäure, um die beste Wirkung zu erzielen, der letztere aber will auf 6.5 Gewichtstheile Quecksilberchlorid (2 Äquivalente) nur 1.56 Gewichtstheile Oxalsäure (1 Äquivalent) nehmen, um die grösste Lichtwirkung zu ermöglichen und setzt hinzu, eine grössere Menge von Oxalsäure sei nicht

¹⁾ Ber. d. chem. Gesellsch., Bd. III, pag. 13; Chemisches Centralblatt, 1870, pag. 65.

²⁾ Becquerel: «La lumière, ses causes et ses effets», 1868, 2 Bde., 2, pag. 69.

nur überflüssig, sondern wirke sogar verzögernd. Nach Marchand soll Becquerel's Lösung unter dem Einflusse derselben Lichtwirkung etwa 14 % weniger Quecksilberchlorür als die seinige ausscheiden; als Grund nimmt er das langsamere Sedimentieren des Niederschlages an, welcher das Eindringen des Lichtes verhindere.

Meine Versuche bestätigen die Angabe Marchand's nur zum Theile.

Ich exponierte im Mai 1879 in Flaschen von gleich grosser Oberfläche und Inhalt Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, indem ich Sorge trug, dass das Licht auf alle Proben in gleicher Weise fiel. Belichtet wurde in der Regel einige Stunden; wenn es nicht ausdrücklich erwähnt ist, niemals über einen Tag. Die Niederschläge wurden noch am selben Tage gesammelt, gewaschen und am anderen Tage bei 100° C. auf einem tarierten doppelten Filter getrocknet und gewogen.

100 cm³ der zwei Lösungen ergaben in derselben Zeit folgende Mengen von Quecksilberchlorür:

Becquerel's Lösung 1.862 g Quecksilberchlorür

Marchand's „ 1.885 g „

Die letztere hatte also mehr Chlorür ausgeschieden und sich rascher geklärt. Sie enthielt 1.56 % Oxalsäure, während die erstere 12.5 % enthielt; beide aber enthielten gleich viel (6.5 %) Sublimat. Bei noch weiterer Verminderung der Oxalsäure unter 1 % nahm die Wirkung des Lichtes auffallend ab. Ebenso kann man sich leicht überzeugen, dass das Verdünnen der Photometerlösung mit Wasser die reducierte Salzmenge vermindert.

Es wurde eine zweite Versuchsreihe angestellt, um zu sehen, ob nicht ein Übermass von Oxalsäure die Lichtwirkung auf Lösungen von verschiedenem Quecksilbergehalte gleichmässiger macht. Es wurden 30 cm³ von Lösungen dem Lichte ausgesetzt, welche folgende Zusammensetzung hatten:

Das Gemenge enthielt:

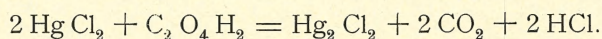
Procente Quecksilberchlorid	Procente Oxalsäure	Ausgeschiedene Menge Quecksilberchlorür
3.3	2	0.201 g
2.5	3	0.282 „
1.25	3	0.280 „
1.7	4	0.371 „
1.25	4	0.365 „
1.25	1.0	0.074 „

Daraus geht hervor, dass bei einer grossen Verdünnung der Quecksilberchloridlösung jene Gemenge am lichtempfindlichsten sind, welche einen Überschuss von Oxalsäure enthalten. Die Zersetzung geht dann unter Umständen fünfmal rascher vor sich. Wenn eine grosse Menge von Oxalsäure vorhanden ist, so kann man die Menge des Quecksilberchlorides bedeutend vermindern, ohne dass der durch das Licht ausgeschiedene Niederschlag in störendem Masse abnehmen würde, wenn nur die Concentration der Oxalsäure gleich bleibt. Enthält das Gemenge nur 1½ % Oxalsäure, so sinkt die Zersetzung durch das Licht mit abnehmendem Gehalte an Quecksilberchlorid rapid.

Von Gemengen von Quecksilberchlorid mit überschüssiger Oxalsäure (2 Vol. einer 6 %igen Oxalsäurelösung mit 1 Vol. einer 5 %igen Sublimatlösung) hoffte ich eine ziemlich regelmässige Zersetzung. Ich glaubte, dass die bei längerem Gebrauche eintretende Schwächung der Lösung an Quecksilber zufolge der reichlich vorhandenen Oxalsäure das Gemisch nicht zu träge gegen die Lichtwirkung machen würde. Trotzdem täuschten mich meine Erwartungen. 100 cm³ meines Gemisches wurden dem Lichte ausgesetzt, von dem 0.420 g betragenden Quecksilberchlorür-Niederschlage abfiltriert und mit einer frischen Lösung zugleich dem Lichte exponiert. In einer Stunde hatte das einmal benützte Gemenge nur 0.096 g Quecksilberchlorür, das frische aber 0.283 g, also etwa dreimal mehr Niederschlag ausgeschieden. Der Grund dieser rapiden Abnahme der Empfindlichkeit bei dem Gebrauche des Photometers konnte nicht

allein in der allmählich zunehmenden Verdünnung der Lösungen liegen, sondern musste seine Ursache anderswo haben.

Den Grund der grossen Unempfindlichkeit des einmal schon benützten Gemenges fand ich in der Wirkung der allmählich entstehenden Salzsäure, welche nach der folgenden Zersetzungsgleichung frei wird:



Ein directer Versuch überzeugte mich von der Richtigkeit meiner Vermuthung. Ich setzte dem lichtempfindlichen Gemenge etwas Salzsäure zu. Schon $\frac{1}{2}$ bis 1% Salzsäure verzögert die Zersetzung einer ganz frischen Lösung in hohem Grade. Ein grösserer Zusatz aber macht sie so unempfindlich gegen die Wirkung des Lichtes, dass selbst nach 24stündigem Aussetzen an das helle Tageslicht nichts als höchstens eine schwache Trübung bemerkbar ist. Je mehr Salzsäure infolge der Zersetzung des Quecksilberchlorides im Lichte frei wird, desto träger verläuft die weitere Zersetzung, bis sie fast ganz aufhört, wenngleich auch noch bedeutende Mengen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure vorhanden sind.

Ähnliches hatte Uloth¹⁾ beobachtet, welcher die Darstellung des Calomel durch Aussetzen eines Gemenges von Quecksilberchlorid und Oxalsäure an die Sonne empfahl; er fand in der ober dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit $\frac{1}{6}$ des angewendeten Quecksilberchlorides unzersetzt vor. Marchand hatte Becquerel's Quecksilberflüssigkeit durch fünf Monate hindurch dem Lichte ausgesetzt, ohne dass sie sich vollständig erschöpft hätte. Mein Gemenge (2 Vol. von 6%iger Oxalsäure und 1 Vol. von 5%iger Sublimatlösung) enthielt nach der viertägigen Einwirkung des Sonnenlichtes 52.3% Quecksilberchlorid unzersetzt, nach vier Wochen waren noch 35.5% unzersetzt; die weitere Zersetzung war so langsam dass ich sie nicht weiter quantitativ bestimmte.

Ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure zersetzt sich also im Lichte sehr unregelmässig. Anfangs wird viel Niederschlag im Lichte ausgeschieden, dann verlangsamt sich der Process in rasch steigendem Masse. Von den beiden in diesem Sinne wirkenden Ursachen, der sich bildenden Salzsäure und der abnehmenden Concentration, wirkt die erstere bedeutend stärker. Das enorme Abnehmen der Wirkung des Lichtes mit der Dauer seiner Einwirkung macht das Gemenge als Photometer unverwendbar. Die in einem späteren Stadium der Zersetzung ausgeschiedene Menge von Quecksilberchlorür ist zu gering, als dass man sie ohne bedeutende Fehler auf die durch die anfängliche Reaction ausgedrückte Lichtwirkung zurückführen könnte. Ich war deshalb bedacht, den verzögernden Einfluss der freigewordenen Salzsäure abzuschwächen oder zu eliminieren und stellte Versuche mit oxalsauren Salzen an.

Quecksilberchlorid und Tetraoxalate.

Die Zersetzung des Quecksilberchlorides verläuft im Lichte etwa siebenmal rascher, wenn man statt der Oxalsäure die entsprechende Menge von Natriumtetraoxalat zusetzt. Auch ein Gemenge von Oxalsäure und Tetraoxalaten wirkt rascher als Oxalsäure allein. Ich versetzte zu meinen weiteren Versuchen eine 6%ige Oxalsäurelösung mit $\frac{1}{2}$ % trockener Soda, wobei sich etwas Natriumtetraoxalat bildet; eine grössere Menge Soda ist nicht zulässig, weil sich sonst das Tetraoxalat in Folge seiner geringen Löslichkeit in Krystallen ausscheidet. Eine entsprechende Menge des Kalium- oder Ammoniumsalses ist noch schwieriger in Lösung zu erhalten, da diese beiden Tetraoxalate noch schwerer als das Natriumsalz löslich sind.

Am raschesten wirkte das Licht auf eine Mischung von 2 Vol. der erwähnten, Natriumoxalat enthaltenden, Oxalsäurelösung mit 1 Vol. einer 3%igen Quecksilberchloridlösung. Dieses Gemenge scheidet im Dunklen auch beim Erhitzen kein Quecksilberchlorür aus; erst nach fünfstündigem

¹⁾ Chemisches Centralblatt, 1871, pag. 339.

Erhitzen auf 100° C. war die Flüssigkeit nur sehr schwach getrübt. Dagegen bewirkt die Einwirkung des Tageslichtes eine starke Trübung in wenigen Minuten. Das Licht wirkt auf das tetraoxalathaltige Gemisch viel energischer ein, als auf das mit reiner Oxalsäure hergestellte. Die Trübung tritt rascher ein und der Niederschlag bildet sich schneller und in grösserer Menge.

30 cm³ des erwähnten Gemisches wurden mit dem von mir oben beschriebenen Oxalsäure-Quecksilberchlorid verglichen. Aus Quecksilberchlorid wurde in derselben Zeit ausgeschieden:

mit Tetraoxalat	mit Oxalsäure
a) 0.252 g	0.033 g Quecksilberchlorür
b) 0.365 „	0.069 „ „

Das Licht zersetzte in diesem Falle das mit Tetraoxalat hergestellte Gemisch etwa sechs- bis siebenmal rascher, als das mit Oxalsäure erzeugte. Ausserdem wird ein grösserer Theil des Quecksilberchlorides in einer bestimmten Zeit reducirt. Als die beiden Lösungen unter gleichartigen Umständen drei Tage lang dem Lichte ausgesetzt waren, enthielt die mit Tetraoxalat hergestellte nur mehr 24% Quecksilberchlorid unzersetzt, während jene mit Oxalsäure davon 56% unzersetzt enthielt.

Der Zersetzungsprocess verlangsamt sich auch nicht so bedeutend, wie mit reiner Oxalsäure. 100 cm³ des beschriebenen Gemenges mit Tetraoxalat waren nach der Ausscheidung von 0.398 g Quecksilberchlorür filtrirt und zugleich mit einer frischen Lösung dem Lichte ausgesetzt. Während letztere bei gleicher Oberfläche in derselben Zeit 0.252 g ausschied, wurden aus der einmal benützten nur 0.156 g Quecksilberchlorür erhalten. Dieses Verhalten ist also schon günstiger, als bei der reinen Oxalsäure-Quecksilberchloridlösung, obschon die Verzögerung der Zersetzung noch gross genug ist, um bei der Construction eines Photometers Hindernisse zu bereiten.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass der Gehalt der Oxalsäure an Tetraoxalat die Zersetzung der damit vermischten Quecksilberchloridlösung im Lichte auffallend beschleunigt, eine vollständigere Reaction veranlasst und die Unregelmässigkeit im Verlaufe der Reaction herabmindert. Dieses Gemenge war noch immer nicht so tauglich zur Construction eines Photometers, als das folgende.

Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat. — Das Quecksilber-Oxalat-Photometer.

Nur mit grosser Mühe konnte ich ältere Angaben über das photochemische Verhalten von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat finden, da weder die Handbücher der Chemie und Physik, noch Becquerel's Hauptwerk «Lumière» etwas darüber enthalten. Aus Marchand's «Étude sur la force chimique» entnehme ich aber, dass Planché im Jahre 1815 im «Journal de Pharmacie» Bd. I, pag. 62, die Lichtempfindlichkeit dieses Gemenges und die Bildung von Quecksilberchlorür im Lichte beobachtete. Ausserdem finde ich noch in Monckhofen's Lehrbuch der Photographie (1864) eine Notiz, nach welcher Towler im October 1858 eine Methode zur Messung der Intensität des Sonnenlichtes vorschlug, welche auf der Zersetzung einer Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat und dem Messen des dabei entweichenden Kohlensäuregases beruht¹⁾. Diese Bemerkungen sind seitdem ganz in Vergessenheit gerathen und ich selbst fand sie — da sie meines Wissens nicht in die deutsche Literatur übergegangen sind — erst auf, nachdem ich meine Arbeiten nahezu beendigt hatte. Diese Angaben gewähren

¹⁾ Die Beseitigung von Fehlerquellen an solchen Photometern, bei welchen die aus der lichtempfindlichen Flüssigkeit entweichende Kohlensäure als Mass der Lichtwirkung dient, ist (wie ich in meiner Kritik des Monckhofen'schen Photometers in der Plenar-Versammlung der Photogr. Gesellschaft in Wien, October 1879 hinwies und in der Photographischen Correspondenz, 1879, veröffentlichte) ausserordentlich schwer, weil Temperatur und Barometerstand auf das Volumen und Absorptionsverhältnis des Gases grossen Einfluss nehmen. Dieser Übelstand fällt beim Wägen des Zersetzungsproductes weg. Freilich ist es bequemer zu messen, als zu wägen.

bei meinen Untersuchungen über ein auf diese Reaction gegründetes Photometer auch gar keinen Anknüpfungspunkt, denn der wichtigste Punkt, dass das Ammoniumoxalat sich viel rascher und regelmässiger als die Oxalsäure mit dem Quecksilberchlorid zerlegt und dass die Grösse dieser Zersetzung nur aus der Menge des ausgeschiedenen Quecksilberchlorürs mit Schärfe zu bestimmen ist, wurde noch von keiner Seite erkannt. Zum Mindesten ebenso wichtig ist das Studium über den Einfluss, der Temperatur und Verdünnung auf den Verlauf der photochemischen Zersetzung und dieser wurde bis jetzt noch bei keinem derartigen Photometer studiert.

Ein Gemenge von Quecksilberchlorid mit neutralem Ammoniumoxalat wird im Lichte besonders rasch zersetzt, viel rascher als das Gemenge mit Oxalsäure oder Tetraoxalat. Es scheidet in derselben Zeit die 20- bis sogar die 100fache Menge Quecksilberchlorür aus, als eines der beiden letzteren. Im zerstreuten Tageslichte trübt es sich nach wenigen Minuten, im directen Sonnenlichte nach mehreren Sekunden.

Bei wochenlangem Aufbewahren im Finstern verändert es sich nicht merklich und in der Siedehitze ist es bei der Abwesenheit von Licht gerade so beständig, wie das oben beschriebene Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure.

Zu meinen Messungen bediente ich mich entweder viereckiger Flaschen mit ebenen Wänden, welche in eine undurchsichtige lichtdichte Cartonhülle passten, an deren einen Wand eine Öffnung von mehreren Quadratcentimetern angebracht war, welche ich je nach der Intensität des Tageslichtes verschieden gross nahm. Besser ist es, die Wirkung des Lichtes auf ein horizontales Flächenelement zu bestimmen und zu diesem Zwecke bediente ich mich des folgenden einfachen Apparates. Ein Becherglas von etwas mehr als 100 cm^3 Inhalt wurde mit Papier überklebt und mit Asphaltlack lichtdicht lackiert. Darüber wurde ein übergreifender lackierter Deckel gestülpt, in dessen Mitte eine Öffnung von 9 cm^2 ausgeschnitten war. Arbeitete ich im hellem Sonnenlichte, so ging ich auf 1 cm^2 Öffnung herab. Genauer über die passendste Dimension kann ich mich vorläufig nicht aussprechen, aber man wird leicht das Richtige finden, wenn ich aufmerksam mache, dass während einer Beobachtungsperiode aus 100 cm^3 nicht mehr als 1 g Niederschlag ausgeschieden werden soll.

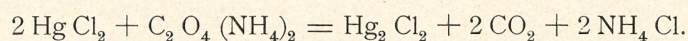
In diesen Apparat werden 100 cm^3 meiner Lösung von Quecksilberchlorid-Ammoniumoxalat¹⁾ gegossen, dem Tageslichte während einer gewissen Zeit — für welche die mittlere Intensität des Lichtes bestimmt werden soll — ausgesetzt, das ausgeschiedene Quecksilberchlorür auf einem doppelten tarierten Filter gesammelt, gewaschen und bei 100°C . getrocknet und gewogen. Es ist nothwendig, dem ersten Waschwasser etwas verdünnte Salzsäure zuzusetzen, weil sonst dem Quecksilberchlorür etwas Quecksilberoxalat beigemischt wird; wenn die Verunreinigung eingetreten und durch Salzsäure nicht beseitigt ist, färbt sich der Niederschlag beim Trocknen gelblich.

Die lichtempfindliche Lösung besteht aus einem Gemische von 2 Vol. einer Lösung von 40 g Ammoniumoxalat in 1 l Wasser mit 1 Vol. einer Lösung von 50 g Sublimat in 1 l Wasser. Ich wählte diese Lösung, weil sie im Lichte rasch zersetzt wird und in Beziehung auf das vorhandene Quecksilberchlorid einen so grossen Überschuss von Ammoniumoxalat enthält, dass dessen Menge nach längerer Benützung der lichtempfindlichen Menge noch hinreichend gross ist, um mit derselben Energie wie bei Beginn zu wirken. Auf die Verzögerung der Reaction nimmt also vor Allem nur die Abnahme des Quecksilberchlorides Einfluss. Dadurch, dass ich den einen Factor hinreichend constant erhielt, erleichterte ich mir die Bestimmung des Gesetzes der Abnahme der Lichtwirkung im Verlaufe des Processes. Als ich durch Einhalten eines äquivalenten Verhältnisses von Quecksilberchlorid und Oxalsäure deren proportionale Menge im Verlaufe der Zersetzung constant zu halten versuchte, hatte ich mit geringerer

¹⁾ Der Name «Quecksilber-Oxalat-Photometer» ist gekürzt statt des schwerfälligen Ausdruckes «Quecksilberchlorid-Ammoniumoxalat-Photometer».

Lichtempfindlichkeit und noch grösseren Unregelmässigkeiten (namentlich rasche Abnahme der Lichtwirkung mit der Erschöpfung der Lösung) zu kämpfen.

Die Zersetzung dieser Lösung im Lichte geht ganz glatt vor sich; es entweicht reine Kohlensäure. (Das Gas wird von Ätzkali ganz absorbiert, also war kein Kohlenoxyd zugegen, welches bei der Zersetzung des oxalsauren Uranoxydes im Lichte neben Kohlensäure beachtet wurde.) Der ausgeschiedene Niederschlag besteht aus reinem Quecksilberchlorür, dem sich nur durch Unvorsichtigkeit Quecksilberoxalat beimengt; die Flüssigkeit scheidet nämlich beim starken Verdünnen mit Wasser (aber nicht mit salzsäurehaltigem Wasser!) Quecksilberoxalat aus und dieses löst sich nur in überschüssigem Ammoniumoxalat oder Salzsäure wieder auf. Als ich viel Quecksilberchlorid mit wenig Ammoniumoxalat (etwa $\frac{1}{3}$) lange Zeit dem Lichte aussetzte und das Filtrat mit Salzsäure destillierte, gieng eine flüchtige organische Säure über, welche übermangansaures Kali rasch entfärbte (trotz der Verdünnung des Destillates, um eine Wirkung der Salzsäure zu compensieren). Wahrscheinlich hatte sich etwas Ameisensäure gebildet, deren Entstehen aus Oxalsäure auch unter anderen Bedingungen öfters beobachtet wurde. War aber das Ammoniumoxalat in reichlicher Menge vorhanden, so traten keine derartigen organischen Säuren auf. Die durch das Licht in meiner Photometerflüssigkeit bewirkte chemische Zersetzung verläuft also glatt nach der Gleichung:



Die Anfangswirkung des Lichtes tritt bei dem Aussetzen einer frischen Lösung an das Licht nicht sofort ein. Dasselbe muss auf das Gemenge einige Zeit hindurch wirken, bevor sich das Quecksilberchlorür auszuscheiden beginnt; es dauert im Sonnenlichte einige Secunden, im zerstreuten Tageslichte mehrere Minuten — meine Versuche sind im Sommer angestellt worden — bis die Trübung der Lösung beginnt. Ist sie aber einmal eingetreten, so schreitet sie rasch und beständig fort, erleidet aber eine allmähliche regelmässige Verzögerung. Diese scheinbare Trägheit der Lösung gegen die ersten Wirkungen des Lichtes ist sehr auffallend. Das Gemenge, welches im Lichte mehrere Minuten braucht, bis es sich schwach trübt, gibt beim weiteren Belichten in derselben Zeit einen bedeutenden Niederschlag, der sich flockig in erheblicher Menge zu Boden setzt. (Diese Trägheit der Flüssigkeit gegen die erste Einwirkung des Lichtes beobachtete ich in noch höherem Grade bei dem Gemenge von Oxalsäure und Quecksilberchlorid.)

War das Gemenge zuvor kurze Zeit dem Lichte ausgesetzt und dann vor der eingetretenen Trübung abfiltriert worden, so erhält es sich, im Finstern aufbewahrt, ganz klar und unverändert. Wird es belichtet, so trübt es sich viel rascher als ein frisches Gemenge; das erstere hat schon sehr viel Niederschlag ausgeschieden, bevor das letztere sich nur trübt. Um quantitativ zu bestimmen, um wie viel der aus dem frischen Gemenge ausgeschiedene Niederschlag hinter jenem zurückblieb, bei welchem die Anfangswirkung des Lichtes durch kurzes Belichten überwunden war, wurden folgende Versuche gemacht.

30 cm^3 frisches und ebensoviel eines zuvor bis zur Trübung belichteten und filtrierten Gemenges wurde unter gleichen Umständen durch gleich lange Zeit belichtet. Das erstere schied 0.092 g Hg_2Cl_2 aus, das letztere 0.204 g. Bei einem zweiten Versuche hatten 50 cm^3 einer zuvor belichteten Lösung 0.545 g Hg_2Cl_2 ausgeschieden, einer frischen aber nur 0.350 g.

Der Grund dieser Differenz konnte darin liegen, dass das Licht eine gewisse Zeit braucht, um die erste Wirkung zu üben, wie man solche Fälle in der Photochemie (zum Beispiel bei Chlorknallgas) kennt, oder dass das Licht wohl von Anfang an schon energisch einwirkt, aber die Lichtwirkung nicht sichtbar wird, weil die Flüssigkeit das entstandene Quecksilberchlorür auflöst, bis es damit gesättigt ist und erst dann den Niederschlag fallen lässt. Ich entschied mich bald für die zuletzt erwähnte Anschauung. Lässt man das lichtempfindliche Gemenge so lange am Lichte stehen, bis es sich deutlich trübt, so ist es mit Quecksilberchlorür gesättigt. Man kann diese Lösung (nach dem Filtrieren) beliebig lange im

Dunkeln aufbewahren. Sowie man sie ans Licht bringt, beginnt die Zersetzung in kurzer Zeit und das Licht braucht nicht mehr die lange Zeit, um die Anfangswirkung zu äussern, wie bei einem frischen Gemenge. Ferner stimmt damit die Beobachtung überein, dass die Lichtwirkung erst dann einzutreten beginnt, wenn etwa 0.38 g Quecksilberchlorür in je 100 cm^3 der Lösung enthalten sind (diese Menge differiert von 5° bis 30° C. nicht auffallend), wie ich durch meine Versuche ermittelte.

Um alle Fehler, welche aus dieser im ersten Anfange langsamen Lichtwirkung etwa hervorgehen können, unschädlich zu machen, pflege ich meinen Vorrath von Photometerflüssigkeit so lange dem Lichte auszusetzen, bis er sich deutlich und stark trübt, dann zu filtrieren und im Finstern aufzubewahren, wo er sich die längste Zeit unverändert hält. Auf diese Weise vermeide ich etwaige Correcturen bezüglich der verzögerten Anfangswirkung.

Meine lichtempfindliche Mischung enthält $1\frac{2}{3}\%$ Quecksilberchlorid und $2\frac{2}{3}\%$ Ammoniumoxalat. Nach der Zersetzung des Quecksilberchlorides im Lichte und Zerstörung einer entsprechenden Menge Oxalsäure enthält sie noch immer ungefähr 2% Oxalat, eine Menge, welche so gross ist, dass man ihren Einfluss auf die Reduction nach meinen Experimenten als constant ansehen kann. Ich überzeugte mich davon, indem ich einmal eine Flüssigkeit vergleichsweise mit nur 2% Ammoniumoxalat herstellte.

Zunächst wurde der Einfluss der Concentration und variabler Mengen von Quecksilberchlorid und Oxalat in der Flüssigkeit bestimmt. Die Resultate der Versuchsreihe sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die von meiner Normal-Flüssigkeit in derselben Zeit ausgeschiedene Menge von Quecksilberchlorür wurde = 1 gesetzt. — Die Lösung enthielt:

Procente Quecksilberoxalat	Procente Ammoniumoxalat	Im Lichte ausgeschiedenes Quecksilberchlorür
1.66	2.66	1.000
1.39	2.88	0.977
1.11	3.11	0.886
0.83	3.33	0.782
0.55	3.55	0.684
0.28	3.77	0.424
0.17	3.86	0.201

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei abnehmendem Gehalte der Flüssigkeit an Quecksilberchlorid die Zersetzung im Lichte sinkt und dass ein steigender Gehalt derselben an Oxalat durchaus nicht diese Schwächung auszugleichen vermag. Zugleich geht aber daraus hervor, dass die Energie der Zersetzung bei der verdünnteren Lösung wohl nur $\frac{1}{5}$ derjenigen von der stärkeren war. Die Wirkung des Lichtes wurde beim Sublimat-Oxalat-Gemisch nur auf $\frac{1}{5}$ vermindert, während der Gehalt des Quecksilberchlorides auf $\frac{1}{10}$ sank. Dieses Resultat ist gegenüber dem Gemisch mit reiner Oxalsäure sehr günstig zu nennen.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde bei einer Anzahl von Gemischen der Quecksilbergehalt in ungefähr derselben Masse wie bei der eben erwähnten Versuchsreihe herabgemindert, aber zu den quecksilberärmeren Lösungen auch weniger Ammoniumoxalat gesetzt. Die Lösung enthielt:

Procente Quecksilberchlorid	Procente Ammoniumoxalat	Im Lichte ausgeschiedenes Quecksilberchlorür
1.66	2.66	1.000
1.40	2.60	0.983
1.10	2.60	0.906
0.80	2.50	0.798
0.50	2.50	0.685

Procente Quecksilberchlorid	Procente Ammoniumoxalat	Im Lichte ausgeschiedenes Quecksilberchlorür
0·30	2·50	0·442
0·15	2·00	0·176

Diese Tabelle gibt auch ein Bild, wie die Lichtwirkung auf die durch den Gebrauch sich allmählich erschöpfende Photometerflüssigkeit sich äussert. Die Zusammensetzung je einer dieser Flüssigkeiten entspricht der Zusammensetzung meiner Photometerflüssigkeit in je einem Stadium der Zersetzung. Die allmählich mit der zunehmenden Verdünnung geringer werdende Energie der Lichtwirkung ändert sich in demselben Sinne wie bei der vorigen Versuchsreihe. Weiters ergibt sich die interessante Thatsache, dass diese Verzögerung der Lichtwirkung in einer ziemlich rasch steigenden Progression mit der zunehmenden Verdünnung steigt. Ein concentrirtes Gemenge scheidet in derselben Zeit bei demselben Lichte etwa viermal mehr Niederschlag aus, als ein schon in längerem Gebrauche gestandenes.

Weiters wurde versucht, den Gehalt der Lösung an Ammoniumoxalat sehr stark herabzusetzen und gleichzeitig das Quecksilberchlorid zu vermindern. Von der vorigen Tabelle unterscheidet sich die nachfolgende durch den viel geringeren Oxalatgehalt der Lösungen.

Die Lösung enthielt:

Procente Quecksilberchlorid	Procente Ammoniumoxalat	Im Lichte ausgeschiedenes Quecksilberchlorür
1·66	2·66	1·000
1·11	1·77	1·021
0·83	1·33	1·042
0·55	0·88	0·212

Daraus ergibt sich, dass die Zersetzung des Gemisches im Lichte rascher verläuft, wenn die Lösung verdünnt ist und dass dann in derselben Zeit etwas mehr Quecksilberchlorür ausgeschieden wird. Die Schnelligkeit der Zersetzung des Gemisches durch das Licht wächst aber nur bis zu einem gewissen Grade und ist so ziemlich am grössten, wenn man das von mir für gewöhnlich benützte Gemenge mit gleichen Volumen Wasser verdünnt; bei weiterer Verdünnung sinkt sie rapid¹⁾. Das anfängliche Schnellerwerden der Reaction mit der zunehmenden Verdünnung (wenn nicht zu kleine Mengen von Ammoniumoxalat zugegen sind), das schliesslich eintretende rapide Sinken bei noch weiterer Verdünnung nimmt der Reaction den Charakter der Regelmässigkeit. Dieses Factum erklärt neuerdings, warum ich meine Flüssigkeit mit grossen Mengen von Ammoniumoxalat herstelle, weil dann die Lichtwirkung bei abnehmendem Quecksilbergehalte regelmässig sinkt. Sinkt aber neben dem Quecksilberchlorid auch der Gehalt an Oxalat stark, so wird dadurch anfangs eine Beschleunigung, dann eine plötzliche Verlangsamung erzielt, welche jede genauere Controlle unmöglich macht.

Durch diese Versuche ist constatirt, dass meine Photometerflüssigkeit mit dem verlängerten Gebrauche sich schwächt und dass ein Punkt eintritt, wo sie sehr träge wird; dies tritt ein, bevor das in der Lösung befindliche Quecksilberchlorid vollständig zersetzt ist. Sobald $\frac{4}{5}$ des in der Lösung enthaltenen Quecksilberchlorides zersetzt ist, muss das Licht auf dieses Gemenge doppelt so lang oder mit doppelter Intensität wirken, als auf das frische Gemenge, um dieselbe Gewichtsmenge Quecksilberchlorür anzuscheiden. Ein Gewichtstheil ausgeschiedenes Hg_2Cl_2 zeigt zu Beginn der photochemischen Zersetzung dieselbe Lichtwirkung an, als $\frac{1}{2}$ Gewichtstheil gegen das Ende der Reaction.

¹⁾ Dieses anscheinend ganz widersinnige Verhalten erkläre ich dadurch, dass aus den verdünnten Lösungen das Hg_2Cl_2 rascher zu Boden fällt und die Flüssigkeit klarer bleibt, also vom Lichte weiter durchdrungen wird.

Es wäre also fehlerhaft, die ausgeschiedene Menge des Quecksilberchlorürs in allen Fällen der Intensität des wirksamen Lichtes gleichsetzen zu wollen. Es muss vielmehr eine kleinere Menge von Hg_2Cl_2 , welche gegen das Ende der Reaction entstanden ist, in Bezug auf die äquivalente Lichtwirkung einer grösseren Menge Hg_2Cl_2 , zu Beginn derselben, gleichgesetzt werden. Um die in den verschiedenen Phasen der Zersetzung ausgeschiedenen Mengen Hg_2Cl_2 im Zusammenhange mit dem wirksamen Lichte vergleichbar zu machen, ermittelte ich die unten stehende Tabelle. Dabei bediente ich mich solcher Photometerlösungen, welche auf 100 cm^3 immer um je 57.59 mg Quecksilberchlorid weniger enthielten und zugleich mit der normalen Lösung belichtet wurden. (Diese Versuche fallen theilweise mit den oben mitgetheilten zusammen). Die Verminderung des Quecksilberchlorides entspricht einer Ausscheidung von 50 mg Quecksilberchlorür. Auf diese Weise bestimmte ich den Effect des Lichtes (unter sonst gleichen Umständen) bei 18 bis 20°C . auf die Photometerlösung, nachdem sie eine Verdünnung erlitten hatte, welche einer Ausscheidung von je $50, 100, 150\text{ mg}$ Hg_2Cl_2 u. s. w. im Lichte gleichkommt. Die höheren Zahlen in der nachstehenden Tabelle sind nicht von jener Genauigkeit, die ich gewünscht hätte und ich empfehle deshalb, das Photometer nur so lange zu belichten, bis etwa 1 g Hg_2Cl_2 ausgeschieden ist, was man nach einiger Erfahrung schätzungsweise trifft. Der Niederschlag wird dann auf dem Filter gesammelt und eine neue Lösung dem Lichte exponiert.

Ich gebe hier jene Tabelle, da ich die Arbeiten über dieses Thema unterbrechen musste und vorläufig keine genauere ermitteln kann. Sie wird aber genau genug sein, um die mittlere Intensität des Tageslichtes, sei es nun im Verlaufe mehrerer Stunden oder eines Tages, mit grosser Sicherheit zu bestimmen. Ganz ohne Correctur würden die bei jeder photometrischen Beobachtung gefundenen Zahlen, welche das reducierte Hg_2Cl_2 repräsentieren (sobald diese Menge für 100 cm^3 Flüssigkeit 1 g Hg_2Cl_2 erreicht) um etwa 20% fehlerhaft sein, mit der nachfolgenden Correctionstabelle aber werden sie kaum einen Fehler über $\pm 1\%$ aufweisen.

Aus 100 cm^3 der Photometerflüssigkeit
werden aus der allmählich schwächer
werdenden Lösung abgeschieden

Gefundene Milligramme
 Hg_2Cl_2 :

50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
900

Die aus der allmählich schwächer
werdenden Lösung ausgeschiedene Menge
 Hg_2Cl_2 kommt folgenden Mengen gleich,
angenommen, dass die Flüssigkeit die
anfängliche Concentration behalten würde.

Milligramme Hg_2Cl_2 , auf die
Anfangsconcentration reducirt:

50.5
103
156
211
265
323
380
439
499
560
621
683
746
830
894
964
1037
1106

Aus 100 cm^3 der Photometerflüssigkeit werden aus der allmählich schwächer werdenden Lösung abgeschieden	Die aus der allmählich schwächer werdenden Lösung ausgeschiedene Menge $Hg_2 Cl_2$ kommt folgenden Mengen gleich, angenommen, dass die Flüssigkeit die anfängliche Concentration behalten würde.
Gefundene Milligramme $Hg_2 Cl_2$:	Milligramme $Hg_2 Cl_2$ auf die Anfangsconcentration reducirt:
950	1176
1000	1247
1100	1400
1200	1670
1300	1950
1350	2140

Der Gebrauch der Tabelle ist selbstverständlich. Scheidet das Licht in einer gewissen Zeit, bei einer gewissen Oberfläche und Temperatur der Lösung 500 mg $Hg_2 Cl_2$ aus, so wird der Effect des Lichtes durch die Zahl 560 mg ausgedrückt, denn so viel hätte das Licht ausgeschieden, wenn die Concentration der Lösung nicht abgenommen und die Lösung sich theilweise erschöpft hätte. Es ist nicht empfehlenswert, die Erschöpfung der Lösung zu weit zu treiben, sonst werden die ausgeschiedenen Mengen von $Hg_2 Cl_2$ gering, die Beziehung zu einer äquivalenten Lichtwirkung unsicher und selbst die Correcturen mittelst dieser Tabelle sind dann (wenn das ausgeschiedene $Hg_2 Cl_2$ über 1000 mg beträgt) zweifelhaft. Ich brauche wohl kaum hervorzuheben, dass diese Correctionstabelle nur dann giltig ist, wenn 100 cm^3 meiner Photometerlösung genommen werden. Bei einem anderen Volumen, zum Beispiel 50 cm^3 wird die Schwächung der Lösung nach Ausscheidung von 100 mg $Hg_2 Cl_2$ eine viel beträchtlichere sein, als bei der Verwendung von 100 cm^3 .

Der Einfluss der wechselnden Concentration und der allmählichen Erschöpfung der Lösung ist durch das Mitgetheilte sichergestellt.

In zweiter Linie muss der Einfluss der Temperatur auf das lichtempfindliche Gemenge sichergestellt werden, welcher bis jetzt noch bei keinem derartigen Photometer untersucht wurde. Ich beobachtete, dass dasselbe Licht in derselben Zeit aus einer warmen Quecksilberoxalatlösung reichlich mehr Quecksilberchlorür ausscheidet, als aus einer Lösung von gewöhnlicher Temperatur. Auch ist die äussere Beschaffenheit des in der Hitze durch das Licht gefällten Quecksilberchlorürs eine andere, als die des in der Kälte ausgeschiedenen. Zu den Versuchen wurde die lichtempfindliche Flüssigkeit in gleich grosse Flaschen gefüllt, diese fest verkorkt und in grosse, mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllte Bechergläser von gleicher Beschaffenheit gebracht.

Es schieden sich aus den verschiedenen warmen Lösungen folgende Mengen Quecksilberchlorür aus, wobei die bei 0° ausgeschiedene Menge = 100 gesetzt wurde.

Bei 0° C. ausgeschiedenes Quecksilberchlorür 100			
"	8°	"	105.3
"	15°	"	111.2
"	25°	"	125
"	30°	"	139
"	40°	"	177
"	48°	"	209
"	60°	"	304
"	80°	"	506
"	100°	"	1850

Die heissen Lösungen trüben sich unmittelbar nach dem Aussetzen an das Licht ein wenig später, als die kalten; auch erscheint das Volumen des ausgeschiedenen Hg_2Cl_2 bei den ersteren geringer, als bei den letzteren. Der Grund dieser Erscheinung liegt in der grösseren Dichte des aus heissen Lösungen ausgeschiedenen Niederschlages. Während der in der Kälte ausgeschiedene fein flockig erscheint, hat der in der Hitze durch das Licht gefällte eine grob krystallinische Structur. Der Einfluss der Temperatur auf den Habitus des im Lichte reducierten Quecksilberchlorürs ist unter dem Mikroskope sehr auffallend.

Das bei 60 bis 80° C. ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist schön krystallinisch. Schon mit dem unbewaffneten Auge kann man beobachten, wie bei dieser Temperatur die Sonne aus der Mischung glänzende Krystallblättchen ausscheidet, die flimmernd zu Boden fallen; nach dem Trocknen erscheinen sie seidenglänzend. Die Krystalle zeigen, im Mikroskope betrachtet, einen tafelförmigen Habitus; sie scheinen dem quadratischen System anzugehören, von der Combination ∞ P. OP. Bei 14° C. aber besteht das durch das Licht gefällte Quecksilberchlorür (im Mikroskope) aus krystallinischen Schüppchen von durchaus unregelmässiger Gestalt, so dass man das System, dem sie angehören, in keiner Weise erkennen kann.

Die Berücksichtigung der Temperatur der Photometerflüssigkeit während ihrer Exposition an das Tageslicht ist von Wichtigkeit. Wie ich schon oben erwähnte, wird durch die Erhöhung der Temperatur der Lösung ihre Zersetzung durch das Licht bedeutend beschleunigt. Es zeigt sich, dass die Zersetzung bei 50° C. ungefähr zweimal rascher verläuft als bei 0° C. und bei 100° C. sogar zwanzigmal rascher, obwohl nicht über zwei Stunden erhitzt worden war. Diese Vermehrung der Lichtwirkung mit der Erhöhung der Temperatur muss bei der Reducierung der Photometer-Angaben berücksichtigt werden. Diese Zahlen sind umso beachtenswerter, als sie (meines Wissens) die ersten genauen quantitativen Angaben sind, welche den Zusammenhang der Temperatur einer Lösung mit ihrer Zersetzlichkeit durch Licht ausdrücken.

Die Fragen: Liefert das Quecksilberoxalat-Photometer immer dieselben Zahlenwerte für reduciertes Quecksilberchlorür? Erleidet das im Lichte zum Theile zersetzte lichtempfindliche Gemenge noch nachträglich eine weitere Zersetzung, sobald man es unfiltriert stehen lässt? beantwortete ich gleichzeitig durch folgende Versuche. Es wurden sechs gleiche Fläschchen mit der Photometerflüssigkeit gefüllt und durch einen halben Tag belichtet. Zwei davon wurden sofort nach der Belichtung entleert und das Hg_2Cl_2 gewogen. Es betrug 0.253 g und 0.260 g. Die anderen wurden im Finstern aufbewahrt und das Hg_2Cl_2 in je zweien nach drei Tagen und in den letzten zwei nach acht Tagen bestimmt. Ich erhielt 0.256 g bis 0.265 g. Daraus geht hervor, dass die Photometrie mit Quecksilberoxalat genügend vergleichbare Resultate gibt und dass eine nachträgliche Veränderung des belichteten Gemisches, sobald es im Finstern aufbewahrt wird, nicht eintritt, auch dann nicht, wenn das im Lichte ausgeschiedene Quecksilberchlorür sich noch in der Flüssigkeit befindet.

Wird ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat sehr lange belichtet, so scheidet sich sehr viel Quecksilberchlorür aus. Ist dann noch überschüssiges Ammoniumoxalat vorhanden und wird die Flüssigkeit, sammt dem am Boden befindlichen Quecksilberchlorür, noch immerfort an das Tageslicht (oder besser Sonnenlicht) gestellt, so färbt sich der weisse Niederschlag hellgrau, dann immer dunkler und dunkler und wird schliesslich grauschwarz, indem sich vielleicht anfangs ein Subchlorür, dann aber metallisches Quecksilber bildet. Das vorhandene Quecksilberchlorür wird jedoch erst dann geschwärzt, wenn nur noch sehr wenig Quecksilberchlorid in der darüber stehenden Flüssigkeit enthalten ist. Nach meinen Versuchen kann der Gehalt der Lösung unbeschadet von 1.6% auf 0.08 bis 0.10% Quecksilberchlorid sinken, ohne dass das in der Lösung suspendierte Quecksilberchlorür weiter zu Metall reducirt würde; man mag das hellste Sonnenlicht auch in der Wärme einwirken lassen, das Quecksilberchlorür bleibt weiss und es wird fortwährend nur reines, weisses Quecksilber-

chlorür ausgeschieden. Sowie aber der Gehalt der Lösung an Quecksilberchlorid noch weiter sinkt oder vielleicht ganz verschwindet, so schwärzt sich das Quecksilberchlorür.

Wird Quecksilberchlorür in einer starken Lösung von Ammoniumoxalat dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird es geschwärzt und zu Metall reducirt. Enthält aber die Ammoniumoxatlösung Quecksilberchlorid (über 0.1 %), so wird das Quecksilberchlorür unter diesen Umständen nicht mehr zu Metall reducirt, sondern es bleibt gänzlich unverändert, so lange noch hinlänglich Quecksilberchlorid vorhanden ist; dieses muss zuerst zu Quecksilberchlorür reducirt werden, bevor die weitere Reduction des Chlorürs zu metallischem Quecksilber eintreten kann. Hat die Verdünnung des Quecksilberchlorides einen gewissen Grad erreicht (unter 0.1 %), so gehen beide Processe neben einander vor. Die Reduction des Quecksilberchlorürs zu Metall erfolgt sehr langsam; der Niederschlag, den ich nach zwei Wochen untersuchte, enthielt noch reichlich Quecksilberchlorür neben wenig Metall. — Es muss hervorgehoben werden, dass reine Oxalsäure die Reduction des Quecksilberchlorürs zu Metall im Lichte nicht bewirken kann (obschon es das Chlorid im Lichte leicht zu Chlorür reducirt), dass also diese weitergehende Reduction des Quecksilberchlorürs zu metallischem Quecksilber nur dem neutralen Ammoniumoxalat zukommt.

Für die photometrische Verwendbarkeit des Gemisches mit Ammoniumoxalat hat diese Erscheinung wohl nur wenig Einfluss, da ja auf keinen Fall die Exposition der Flüssigkeit an das Licht so weit getrieben werden darf, dass die Lösung sich der Erschöpfung nähert. Es ist dies ein nicht zu leugnender Übelstand aller derartiger Photometer (auch des Marchand'schen mit Eisenchlorid und Oxalsäure), welchen man dadurch zu vermeiden trachten muss, dass man die Einwirkung des Lichtes unterbricht, sobald man eine reichliche Menge Niederschlag am Boden des Gefässes bemerkt (über das Quantum, nicht über 1 g pro 100 cm³, s. vorher); das Volumen des Niederschlages bietet einen Anhaltspunkt dazu.

Es blieb noch zu untersuchen übrig, welcher Theil des Spectrums auf das Gemisch von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat am meisten zersetzend einwirkt. Ich füllte zu diesem Ende das Gemisch in Glasröhrchen, welche ich neben einander in einer Reihe befestigte und dann der Wirkung eines etwa 15 cm langen Sonnenspectrums, welches mittelst eines Heliostaten in ein verfinstertes Zimmer geworfen war, aussetzte. Nach einer Stunde zeigte sich noch keine Einwirkung, nach vier Stunden hatten sich die Lösungen im Ultraviolett und äussersten sichtbaren Violett getrübt, während das blaue, grüne, gelbe und rothe Licht noch keine Wirkung hervorgebracht hatten. Nach fünf Stunden war nur die Wirkung im Ultraviolett verstärkt. Bei dieser verhältnismässig kurzen Exposition war also die Wirkung ausschliesslich dem violetten und ultravioletten Lichte zugekommen. Ich wollte sehen, ob das rothe und gelbe Licht auch bei sehr verlängerter Exposition sich wirkungslos erweisen und stellte deshalb eine Probe der lichtempfindlichen Quecksilberlösung, welche sich in einer fest verkorkten Flasche befand, in ein mit Corallinlösung gefülltes Becherglas und liess das Tages- und Sonnenlicht durch zwei Wochen hindurch einwirken.

Die Corallinlösung war von solcher Concentration, dass sie nur rothes, gelbes und gelbgrünes Licht durchliess. Da die Quecksilberlösung durch die durch die Corallinlösung gefallenen Lichtstrahlen in dieser Zeit nicht verändert wurde, so folgt daraus, dass rothes, gelbes und gelbgrünes Licht auf das Gemenge von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat unwirksam sind. Die Wirkung muss also dem violetten Ende des Spectrums zukommen.

Um die Intensität der Wirkung der unsichtbaren ultravioletten Strahlen, im Vergleiche mit derjenigen des gesammten sichtbaren Spectrums, quantitativ zu bestimmen (im directen Sonnenspectrum erhielt ich keine wägbaren Niederschläge), gieng ich von der Thatsache aus, dass Chininsulfatlösung nur das Ultraviolett (die sogenannten «fluorescierenden Strahlen») ein klein wenig vom sichtbaren Violett bei der Linie *H* absorbiert und das violette, blaue und grüne Licht, sowie (mit einer kleinen Schwächung)

Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferrisalze im Lichte.

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 15. Juli 1880.)

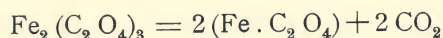
Das Eisenchlorid ist sowohl in festem wie in gelöstem Zustande unveränderlich im Lichte, Gemenge desselben mit gewissen organischen Substanzen werden aber im Lichte rasch zu Eisenchlorür reducirt.

Die erste Beobachtung in dieser Richtung wurde schon vor mehr als 100 Jahren an einer mit Äther vermischten Eisenchloridlösung gemacht, welche damals unter dem Namen Bestuschef'sche Nerventinctur bekannt war; dieselbe verliert im Lichte ihre gelbe Farbe¹⁾. Gehlen untersuchte im Jahre 1804 diese Erscheinungen genauer und erkannte, dass das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wird «indem ein Theil des Chlor frei wird und etwas Chloräther bildet»²⁾.

Poitevin fand, dass ein Gemisch von Eisenchlorid mit Weinsäure, Glycerin, Alloxantin, insbesondere aber das erstere im Lichte leicht Eisenchlorür bildet³⁾. Das belichtete Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure untersuchte ich weiter und fand neben Eisenchlorür und Salzsäure noch ein wenig Ameisensäure auf; bei längerer Belichtung entweicht Kohlensäure.

Ein wässriges Gemisch von Eisenchlorid und Citronensäure wird im Lichte weniger leicht zersetzt, als das mit Weinsäure. Am lichtempfindlichsten fand ich das Gemisch mit Oxalsäure, welches sämtliche hier erwähnte Substanzen an Lichtempfindlichkeit übertrifft. Marchand hat demnach eine glückliche Wahl getroffen, als er ein Gemenge von gleichen Äquivalenten Eisenchlorid und Oxalsäure zur Construction seines «Photantitupimeters» benützte, bei welchem aus der Menge der im Lichte entwickelten Kohlensäure auf die Intensität des Lichtes geschlossen wurde⁴⁾. Dieses Gemisch wird hauptsächlich durch die blauen, dann durch die violetten Strahlen des Spectrums zersetzt, jedoch äussert selbst Gelb und Roth noch eine schwache Wirkung. Selbst die längere Einwirkung von Gaslicht bewirkt schon die Reduction. — Enthält das mit Oxalsäure gemischte Eisenchlorid Salpetersäure, so mischt sich der im Lichte ausgeschiedenen Kohlensäure Stickoxyd bei.

Eine wässrige Lösung von Ferrioxalat zersetzt sich im Lichte glatt nach der Gleichung



¹⁾ Macquer: «Chemisches Wörterbuch», 1790, Bd. VI, pag. 548.

²⁾ Gehlen's Journ., Bd. III, pag. 566.

³⁾ «Compt. rend.», 1861, Bd. LII, pag. 94.

⁴⁾ «Étude sur la force chimique dans la lumière du soleil», 1875. Marchand's Eisenlösung für sein Photometer bestand aus 10 cm³ Eisenchloridlösung von 24° B., 20 cm³ Oxalsäurelösung von 5% und ungefähr 70 cm³ Wasser.

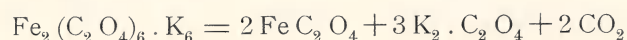
denn neben Ferrooxalat und Kohlensäure fand ich kein anderes Zersetzungsproduct (Ameisensäure, Kohlenoxyd) auf. Diese Zersetzung beobachtete zuerst Döbereiner im Jahre 1831¹⁾, später wurde sie von Suckow²⁾, Draper³⁾ und Reynolds⁴⁾ weiter untersucht. Als besonders wirksam erwies sich der indigoblaue Theil des Spectrums. Ich überzeugte mich durch einige Versuche, dass bei allen diesen Lösungen die im Lichte reducierte Menge von Eisenchlorür bei steigender Concentration und Temperatur bedeutend wächst. Solange diese Veränderungen nicht genau studiert sind, ist es nicht möglich, mit diesen Lösungen Photometer zu construieren, was früher wiederholt von Draper, Lipowitz und Woods⁵⁾ versucht worden war. Gemenge von Eisenchlorid mit Essigsäure und Ameisensäure, sowie das Ferriacetat und Formiat ist lichtbeständig.

Bei den basischen Ferrioxalaten konnte ich keine Zersetzung im Lichte beobachten.

Das Kalium-Ferrioxalat, sowie die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelsalze erleiden sowohl in festem Zustande, wie in wässriger Lösung eine rasche Veränderung im Lichte, was zuerst Bussy im Jahre 1838 beobachtete⁶⁾. Im Anschlusse an die von Ed. Valenta und mir gemachte Untersuchung über das Ferrioxalat und seine Doppelsalze wurde dieses Verhalten näher untersucht. Die Krystalle der Salze werden im Lichte an der Oberfläche gelb und verlieren ihren Glanz. Die Lichtwirkung setzt sich aber nur sehr allmählich ins Innere fort, wahrscheinlich weil die sich bildende gelbe Kruste das Eindringen von actinischem Lichte erschwert. Nach lange andauernder Lichtwirkung zerfallen die Krystalle.

Die gepulverten Salze werden viel rascher ockergelb und enthalten dann, neben unzersetztem Salz, Ferrooxalat und sobald Luft hinzutreten konnte, kleine Mengen von basischem Ferrioxalat, welche beiden letzteren beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleiben.

Die wässrige Lösung des Kalium-Ferrioxalates zersetzt sich im Lichte rascher, als das feste Salz. Bei Ausschluss von Luft geht der Process nach der Gleichung



vor sich. Ein Theil des Ferrooxalates scheidet sich krystallinisch aus, ein Theil aber bleibt in dem Kaliumoxalat als Doppelsalz gelöst. Bei Luftzutritt bildet sich neben den erwähnten Producten noch basisches Ferrioxalat, welches sich als flockige rothbraune Masse ausscheidet. Das letztere ist als ein secundäres Product zu betrachten und rührt von der Oxydation des im Lichte entstandenen Kalium-Ferrioxalates her. Zusatz von Oxalsäure hindert die Ausscheidung des basischen Oxydsalzes, indem sich das normale grüne lösliche Oxydsalz bildet. Ganz ähnlich verhält sich das Natrium- und Ammonium-Ferrioxalat, nur scheidet sich bei diesen im Lichte relativ mehr Ferrooxalat unlöslich aus, weil das Natrium- und Ammoniumoxalat ein geringeres Lösungsvermögen für letzteres besitzen.

Auch die citronensauren und weinsauren Eisenoxydsalze werden im Lichte reduciert. Das Ferricitrat und Tartrat geht im Lichte anfangs ohne Gasentwicklung in das Ferrosalz über; später entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung des Ferritartrates scheidet Ferrotartrat als grünes krystallinisches Pulver aus.

Ammonium-Ferricitrat wurde schon von Herschel 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benützt⁷⁾ und von ihm und Draper⁸⁾ die Wirkung des Sonnenspectrums auf dieses Salz studiert. Es

¹⁾ Schweigg: Journ., Bd. LXII, pag. 90.

²⁾ «Über die chemischen Wirkungen des Lichtes», 1832, pag. 27.

³⁾ Philos. Mag., 1857, Bd. LI, pag. 161. Dingler: Polytech. Jour., Bd. CXLVI, pag. 29.

⁴⁾ British Journ. of Photography, 1861, pag. 9.

⁵⁾ Kreutzer's Zeitschrift für Photographie, 1860 und 1861.

⁶⁾ Journ. de Pharm., 1838. — Journ. f. prakt. Chem., Bd. XVI, pag. 345.

⁷⁾ «On the Action of the Solar Spectrum», Phil. Transact., 1842. Auch Photogr. Archiv, 1864, pag. 467.

⁸⁾ Philos. Mag., 1845, Bd. XXVII, pag. 435.

zeigt insbesondere eine Empfindlichkeit für Blau und Violett, aber die photochemische Wirkung erstreckt sich bis *F*.

Bei einigen Eisensalzen bestimmte ich die Grösse der photochemischen Zersetzung im weissen Tageslichte unter möglichst gleichen Umständen, um ein in Zahlen auszudrückendes Verhältnis der chemischen Energie des Lichtes in verschiedenen Fällen zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen von äquivalentem Salzgehalte belichtet und dann das Eisenoxydul neben Eisenoxyd nach meiner Methode mittelst Silbernitrat¹⁾ quantitativ bestimmt.

Zur Controle wurden colorimetrische Proben mit Ferricyankalium vorgenommen; diese bestätigten die durch Gewichtsanalyse gefundenen Resultate, da sie aber jedenfalls weniger genau als die letzteren sind, führe ich sie nicht speciell an.

Am raschesten wurde im Lichte eine wässrige Lösung von gleichen Moleculen Eisenchlorid und Oxalsäure reducirt. Die Lösungen waren bei den Versuchen von einer solchen Concentration, dass sie 0.75% Eisen enthielten. Auch die Lösung der anderen Substanzen wurde in äquivalenter Menge hergestellt. Als Einheit wurde die aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte entstandene Menge Eisenoxydul (respective Eisenchlörür) = 100 gesetzt.

Grösse der photochemischen Zersetzung von wässrigen Lösungen bei 17 bis 20° C.

Eisenchlorid + Oxalsäure . . .	100
Ferrioxalat	89
Ammonium-Ferrioxalat	80
Kalium-Ferrioxalat	78
Ferritartrat	80
Ammonium-Ferritartrat	80
Ammonium-Ferricitrat	15
Eisenchlorid + Citronensäure .	19
Eisenchlorid + Weinsäure . . .	25

Daraus ergibt sich:

1. Dass im Allgemeinen die Ferrisalze mit Oxalsäure oder Weinsäure im Lichte leichter reducirt werden, als mit Citronensäure. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, dass die Oxalsäure und Weinsäure leichter oxydierbar ist, als Citronensäure²⁾ und durch die Reduction des Ferrisalzes ist ja eine Oxydation der organischen Säure bedingt.

2. Dass das Ferrioxalat im Lichte leichter zersetzlich ist, als seine Alkalidoppelsalze und dass von den letzteren das Kaliumdoppelsalz die geringste Zersetzung erleidet. Es ist bemerkenswert, dass grössere oder geringere Beständigkeit der Salze gegen das Licht in diesem Falle mit dem Verhalten gegen erhöhte Temperatur parallel läuft, denn durch blosse Erwärmung bei Lichtausschluss wird nur das Ferrioxalat, nicht aber dessen Doppelsalze reducirt.

3. Dass das Chlor vom Eisenchlorid im Lichte bei Gegenwart von Oxalsäure und Citronensäure leichter abgespalten wird, als der Sauerstoff des betreffenden Eisenoxydsalzes. — Dagegen findet bei Gegenwart von Weinsäure das Umgekehrte statt.

4. Mit Rücksicht auf den soeben erwähnten Punkt geht hervor, dass die variable photochemische Zersetzung der Chloride und Oxyde im Lichte nicht mit der Affinität des Chlor und Sauerstoffes zum

¹⁾ Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien 1880, Jännerheft.

²⁾ Oxalsäure und Weinsäure zersetzt sich mit Kaliumbichromat rasch in der Kälte unter Kohlensäure-Entwicklung und Bräunung. Citronensäure wird aber äusserst langsam angegriffen (Caillaud: Journ. de Pharm., Bd. XXXIII, pag. 449. Chemisches Centralblatt, 1879, pag. 14).

Eisen in Zusammenhang gebracht werden kann, da je nach der Natur der anwesenden organischen Substanz bald das Chlor, bald der Sauerstoff des Eisens leichter im Lichte abgespalten wird.

Betrachtet man die Eigenthümlichkeit des Eisenchlorides, Uranchlorides und Urannitrates, sowie des Quecksilberchlorides, sich in wässriger Lösung am Lichte nicht oder äusserst wenig zu zersetzen, näher und berücksichtigt man die Thatsache, dass diese Körper in Berührung mit Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Cellulose etc. sich am Lichte rasch verändern, während doch die genannten organischen Stoffe für sich ebenfalls nicht oder wenig lichtempfindlich sind, so ergibt sich:

5. Dass Gemenge von mehreren nicht lichtempfindlichen Substanzen die Eigenschaft einer grossen Lichtempfindlichkeit besitzen können (ohne dass sie eine neue Verbindung eingehen), wenn nur der Eine austretende Bestandtheil mit einem anderen beigemengten in eine chemische Action einzutreten vermag. Die erwähnten Beispiele zeigen, dass nicht einmal immer eine so grosse Verwandtschaft des Chlor zu dem beigemengten organischen Bestandtheile nothwendig ist, als sie H. W. Vogel für einen «chemischen Sensibilisator» bei Silberverbindungen verlangt. Es dürfte vielmehr die Definition eines Sensibilisators für eine Reihe von Körpern dahin auszudehnen sein, dass nicht allein jene Körper, welche Chlor etc. überhaupt zu binden vermögen, Sensibilisatoren sind, sondern auch jene Substanzen, welche das im Lichte ausgeschiedene Chlor etc. in statu nascendi wenigstens durch Vermittlung des Lichtes zu binden, beziehungsweise mit ihm in eine chemische Action zu treten vermögen. Sonst lässt sich die grosse sensibilisierende Wirkung der erwähnten organischen Säuren, welche unter gewöhnlichen Umständen und der bei den erwähnten photochemischen Processen statthabenden grossen Verdünnung, Chlor etc. nicht in nennenswerter Weise zu binden vermögen, auf Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Urannitrat etc. nicht genügend erklären.

Setzt man eine Eisenchlorid + Oxalsäurelösung und zugleich eine Quecksilberchlorid + Oxalsäurelösung von äquivalenter Concentration dem weissen Tageslichte aus, wägt das aus letzterer gefällte Quecksilberchlorür direct und bestimmt in ersterer das Eisenoxydul durch aufeinanderfolgendes Vermischen mit Quecksilberchlorid, Sodalösung und Salzsäure, wobei Quecksilberchlorür ausgeschieden und gewogen wird, so ergab sich:

6. Dass in einem Gemische von Eisenchlorid und Oxalsäure im Lichte eine merklich grössere äquivalente Menge Eisenchlorür gebildet wird, als in dem Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure Quecksilberchlorür entsteht. Die moleculare Zersetzung im Lichte ist bei Eisenchlorid + Oxalsäure grösser, als bei Quecksilberchlorid + Oxalsäure und auch grösser, als bei Quecksilberchlorid + Ammoniumoxalat. Dieses Verhalten ist bemerkenswert, weil das Chlor an Eisen fester, als an Quecksilber gebunden ist und im Lichte bei Gegenwart von organischen Substanzen dennoch das erstere leichter, als das letztere zersetzt wird. In diesem Falle läuft die Zersetzlichkeit der Verbindungen im weissen Lichte durchaus nicht mit der grösseren oder geringeren Affinität der Componenten dieser Verbindungen parallel.

Da in diesen Fällen die Absorption der lichtempfindlichen Lösungen für die einzelnen Theile des Sonnenspectrums eine verschiedene ist und die photochemische Zersetzung mit der Absorption eng zusammenhängt, so erscheint es geboten, die relative quantitative Zersetzung dieser Salze in den verschiedenen Spectralzonen zu untersuchen. Ich behalte mir diese weitere Untersuchung vor.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen, welche die relative Grösse der Zersetzung der Eisensalze im Lichte ausdrücken, haben ihre volle Gültigkeit bei Lösungen von 1 bis 5% Eisenchlorid oder der äquivalenten Oxydsalzmenge. Mit steigender Concentration steigt die Lichtempfindlichkeit im Allgemeinen und zugleich vermindern sich die Differenzen der aus den verschiedenen Lösungen als unlöslich ausgeschiedenen Quantitäten von Ferrooxalat.

Sehr auffallend verschieden von den wässrigen Lösungen verhalten sich aus diesem Grunde die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze gegen das Licht.

Um die Differenzen in der Lichtempfindlichkeit unter diesen Umständen zu constatieren, wurde Papier mit den betreffenden Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen mehrere Streifen zugleich unter einem Vogel'schen Papier-Photometer, welches sich zu solchen Versuchen vortrefflich eignet, belichtet. Hierauf wurde es in eine Ferricyankalium-Lösung getaucht, wodurch die «Lichtgrade» in blauer Farbe sichtbar wurden. Auch bei dieser Versuchsreihe erwies sich das Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure am lichtempfindlichsten von allen; weniger lichtempfindlich war Ferrioxalat, dann folgte das Ammonium- und Natrium-Ferrioxalat und noch weniger war das Kalium-Ferrioxalat zersetzt worden. Die Differenzen der Empfindlichkeit der einzelnen Doppelsalze waren nicht so gross, wie bei den wässerigen Lösungen, namentlich das Natrium- und Ammoniumsalz war fast gleich empfindlich. Ich gebe deshalb dem Natrium-Ferrioxalat zu photographischen Arbeiten (Cyanotypie, Chrysotypie etc.) den Vorzug vor anderen Doppelsalzen des Ferrioxalates, weil es sehr schön krystallisiert, sehr lichtempfindlich und leicht in Wasser löslich ist.

Wo es thunlich erscheint, wird ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure anzuwenden sein, weil es die grösste Lichtempfindlichkeit besitzt. Eisenchlorid mit Weinsäure oder Citronensäure ist auch nach dem Trocknen auf Papier weniger empfindlich als mit Oxalsäure, aber der Unterschied ist bei weitem nicht so stark, wie in wässerigen Lösungen.

Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes.

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 18. Juni 1885.)

I. Verhalten von Ferricyankalium und Gemischen desselben mit anderen Substanzen gegen Licht.

Dass eine wässrige Lösung von Ferricyankalium im Lichte unter Bildung eines blauen Niederschlages und von Ferrocyanalium zersetzt wird, ist bekannt. Über den Verlauf der Reaction und die Quantität der photochemischen Reactionsproducte liegt jedoch nichts vor. Zum Studium derselben setzte ich Lösungen von verschiedener Concentration in verschlossenen Flaschen vom 28. Juli bis 2. November 1884 der Einwirkung des wechselnden Sonnen- und Tageslichtes aus und liess in unmittelbarer Nähe eine andere Probe derselben Lösungen vor Licht geschützt stehen. Die Lösung wird anfangs dunkelbraun, später blau.

Nach dieser Zeit hatte sich ein blauer Niederschlag von Berlinerblau gebildet, neben Ferrocyanalium und freier Blausäure. Das Berlinerblau war als sogenanntes «lösliches Berlinerblau» vorhanden; wenn man es auf einem Filter sammelt und wäscht, so beginnt sich das Filtrat blau zu färben, sobald die Salze grösstentheils entfernt sind. Zur quantitativen Bestimmung des Niederschlages wusch ich gegen das Ende der Operation mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung und schliesslich mit Alkohol; dann wurde der Niederschlag bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Das Ferrocyanalium wurde im Filtrat, welches neutral reagierte, durch Fällen mit Bleiacetat und Titrieren des gefällten Ferrocyanblei mit Kaliumpermanganat¹⁾ bestimmt.

Das Entstehen von Blausäure in belichteter Ferricyankaliumlösung macht sich schon durch den Geruch bemerkbar. Alte belichtete Lösungen entwickeln schon beim Erwärmen auf 60° C. viel Blausäure, frische dagegen sehr wenig; desgleichen geben erstere beim Destillieren mit Natriumbicarbonat leicht nachweisbare Mengen Blausäure im Destillat, letzteres nur bedeutend geringere Quantitäten.

Die Quantität der Zersetzungsproducte wurde in 150 cm³ von folgenden verschiedenen concentrirten Lösungen bestimmt:

Eine 8%ige Ferricyankaliumlösung schied aus: 0·041 g Berlinerblau und 0·703 g Ferrocyanalium.

Eine 4%ige Ferricyankaliumlösung schied aus: 0·017 g Berlinerblau und 0·432 g Ferrocyanalium.

¹⁾ Das Ferrocyanblei wurde zuvor in Ätzkali gelöst und dann mit Salzsäure angesäuert.

Eine 1%ige Ferricyankaliumlösung schied aus: 0.023 g Berlinerblau und 0.322 g Ferrocyanium.
Daraus geht hervor, dass im Lichte auf je 1 Gewichtstheil Berlinerblau 7 bis 25 Gewichtsteile Ferrocyanium (nebst Blausäure) gebildet werden. Eine 1%ige Lösung zersetzt sich relativ rascher, als eine 8%ige Lösung.

Gemische von Ferricyankaliumlösung mit Zucker oder oxalsauren Salzen zersetzen sich schneller im Lichte. Eine Lösung (150 cm³), welche enthielt:

8% Ferricyankalium + 8% Zucker gab 0.092 g Berlinerblau und 1.032 g Ferrocyanium.

1% Ferricyankalium + 1/2% Ammoniumoxalat gab ? g Berlinerblau und 0.64 g Ferrocyanium.

8% Ferricyankalium + 4% Ammoniumoxalat gab ? g Berlinerblau und 0.528 g Ferrocyanium.

Es zersetzen sich also diese Gemische in derselben Zeit rascher, als reines Ferricyankalium. Dass die 1%ige Lösung bei der Analyse einen grösseren Gehalt an Ferrocyanium gab, mag an einer Ungenauigkeit der Bestimmung liegen.

Ferricyankalium + Kaliumcitrat verhält sich dem Gemisch mit Oxalat ähnlich.

Gelöstes Ferricyankalium + Bleiacetat gibt im Lichte einen blauweissen Niederschlag von Ferrocyanblei, welches mittelst unterschwefligsaurem Natron extrahiert werden kann, neben Berlinerblau.

Ferricyankalium + Uranoxydsulfat ist lichtempfindlicher als das vorige Gemisch; es gibt einen rothbraunen Niederschlag, welcher viel Ferrocyanuran enthält.

Ferricyankalium + Quecksilberchlorid ist viel lichtempfindlicher als jedes allein; es bildet sich Quecksilberchlorür, Berlinergrün und Blausäure.

II. Relative Lichtempfindlichkeit von Ferricyan-, Nitroprussid- und anderen Eisenverbindungen.

Gelöstes Ferricyankalium ist weniger lichtempfindlich als Ferricyanammonium. Beide sind bei Lichtabschluss sehr lange haltbar. Ferricyanwasserstofflösung bläut sich auch im Dunklen, aber rascher am Lichte.

Reines Ferricyaneisen verhält sich gegen Licht wie ein Gemisch von Ferricyankalium + Eisenalaun. Letzteres zersetzt sich auch im Dunklen allmählich unter Bildung von Berlinerblau und Blausäure; im Lichte geht der Process jedoch viel schneller vor sich.

Ferricyankalium + Eisenchlorid (gleiche Moleküle) ist auch bei Lichtabschluss sehr unbeständig. Anfangs bildet sich Berlinerblau, später (nach dreimonatlicher Lichtwirkung) Berlinergrün; dieser Niederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Kali sowohl Ferro- als Ferricyankalium ab. Überschüssiges Eisenchlorid bewirkt gleich anfängliches Entstehen von Berlinergrün; im Lichte bildet sich dieses aber ungefähr dreimal rascher als im Finstern. War Ferricyankalium im Überschuss, so bildet sich anfangs Blau, dann erst Grün. Es entwickelt sich stets (auch im Finstern) Blausäure.

Gelöstes Nitroprussidnatrium, dessen Lichtempfindlichkeit schon seit langer Zeit bekannt war, ist ungefähr 20 mal lichtempfindlicher, als Ferricyankalium. Es bildet sich im Lichte Berlinerblau und Blausäure und die Flüssigkeit nimmt eine stark saure Reaction an.

Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid ist ungefähr 20 mal lichtempfindlicher als ersteres für sich allein und kommt an Lichtempfindlichkeit dem Ferrioxalat nahe.

Folgende Zusammenstellung gibt die relative quantitative photochemische Zersetzung einer Anzahl von Substanzen in 3%iger Lösung während viertägiger Belichtung von 40 cm³ Flüssigkeit.

1. Eisenammoniakalaun + Oxalsäure gibt 0.028 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
2. Eisenammoniakalaun + Citronensäure gibt 0.015 g Eisenoxydul (vorhanden als citronensaures Salz).
3. Kaliumferrioxalat gibt 0.022 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
4. Ferrioxalat gibt 0.036 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).

5. Nitroprussidnatrium gibt 0.002 g Berlinerblau.
 6. Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid gibt 0.039 g Berlinerblau.
 7. Ferricyankalium + Eisenalaun¹⁾ gibt 0.004 g Berlinerblau.
 8. Ferricyankalium + Eisenchlorid gibt im Lichte 0.039 g Berlinerblau.
 9. Ferricyankalium + Eisenchlorid (im Finstern) gibt 0.022 g Berlinerblau, Differenz = 0.017 g.
 10. Eisenammoniakalaun + Zucker
 11. Eisenammoniakalaun + Alkohol
 12. Eisenammoniakalaun + Harnstoff
- } keine Reduction.

Eisenalaun mit Oxalsäure oder Citronensäure zersetzt sich langsamer als Ferrioxalat. Es ist noch bemerkenswert, dass Eisenchlorid + Oxalsäure sich im Lichte rascher zersetzt, als Ferrisulfat (in Form des Ammoniumdoppelsalzes) mit Oxalsäure. In diesem Falle überwiegt demnach die relative photochemische Zersetzung des Chlorides über das Oxydsalz. Eisenchlorid + Alkohol zersetzt sich in der Sonne bald unter Bildung von Eisenchlorür; Ferrisulfat ist mit Alkohol lichtbeständig.

III. Verschiedene Kupferverbindungen.

Oxalsaures Kupferoxyd-Natron (Natrium-Kupferoxalat) bildet blaue Krystallnadeln, welche sich im Finstern jahrelang halten. Im Lichte verändert es sich nach mehreren Tagen (respective Wochen) oberflächlich, indem es braunschwarz wird; es verändert hiebei sein Gewicht nicht. Die Lichtempfindlichkeit ist nicht bedeutend. Es erscheint auffallend, dass das analoge Kalium- und Ammonium-Doppelsalz lichtbeständig ist, wozu mir kein analoges Beispiel bei anderen Verbindungen bekannt ist.

Auch gelöstes Kaliumkupferoxalat ist lichtbeständig. Enthält die Lösung aber Ferrioxalat, so scheidet sich schon nach eintägiger Besonnung Kupferoxydul aus, welchem sich später Ferrooxalat beimengt.

Die Lichtempfindlichkeit der sogenannten «Fehling'schen Lösung» beobachtete schon Fehling selbst im Jahre 1849²⁾. Er schreibt: «Es ist durchaus nothwendig, dass Kupfervitriol, weinsaures Kali und Ätzkali in richtigem Verhältnisse vorhanden sind; ist dieses nicht der Fall, so zersetzt sich die Auflösung ohne Zucker bald im Lichte, im directen Sonnenlichte augenblicklich».

Aber auch die in der analytischen Chemie gebräuchliche Fehling'sche Lösung³⁾ gilt mit Recht als lichtempfindlich.

Ich untersuchte die Zersetzung verschieden concentrirter Lösungen im Lichte und im Dunklen nach $3\frac{1}{2}$ Monaten.

Concentrierte Fehling'sche Kupferlösung gibt im Lichte 0.731 g Kupferoxydul.

Concentrierte Fehling'sche Kupferlösung gibt im Dunklen 0.021 g Kupferoxydul, Differenz = 0.710 g.

Mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Fehling'sche Lösung gibt im Lichte 0.110 g Kupferoxydul.

Mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Fehling'sche Lösung gibt im Dunklen 0.003 g Kupferoxydul, Differenz = 0.107 g.

Mit 6fachem Volumen Wasser verdünnte Fehling'sche Lösung gibt im Lichte 0.040 g Kupferoxydul.

Mit 6fachem Volumen Wasser verdünnte Fehling'sche Lösung gibt im Dunklen keinen wägbaren Niederschlag.

¹⁾ Erleidet während dieser Zeit im Finstern eine so geringe Veränderung, dass sich kein wägbarer Niederschlag bildet.

²⁾ Annal. Chem. Pharm., 1849, Bd. LXII, pag. 106.

³⁾ 34.639 g Kupfervitriol auf 500 cm³ Wasser gelöst; 173 g Seignettesalz, 125 g Ätzkali auf 500 cm³ gelöst.

Daraus folgt: 1. Die Zersetzlichkeit der Lösung im Finstern sinkt bedeutend mit der Verdünnung.
 2. Unter dem Einflusse des Lichtes scheidet sich bei concentrirten Lösungen und solchen, welche mit gleichem Volumen Wasser verdünnt sind, ungefähr 35 mal mehr Kupferoxydul aus, als im Dunklen.
 3. Stark verdünnte Lösungen sind im Dunklen ganz beständig, während sie sich im Lichte noch nachweisbar zersetzen.

IV. Indigoschwefelsaures Natron.

Indigoschwefelsaures Natron ist in wässriger Lösung sehr lichtbeständig. Gemischt mit Soda und Ammoniumoxalat wird die Lösung nach zwei Tagen in der Sonne schwach gebleicht. Rascher wirkt das Licht auf ein Gemisch von indigoschwefelsaurem Natron und Traubenzucker; jedoch liegt hier keine reine Lichtwirkung vor, sondern auch Wärme führt bei Lichtabschluss momentane Reduction herbei.

V. Molybdänsäure.

Molybdänsäure, gelöst in verdünnter Schwefelsäure, soll sich nach Phipson¹⁾ im Sonnenlichte bläuen, im Finstern wieder entfärben. Ich zeigte schon früher an einem anderen Orte, dass eine Bläuung nur bei Anwesenheit organischer Substanzen erfolgt und dass dann die blaue Farbe im Finstern nicht mehr verschwindet. Gemische mit Zucker werden sowohl im Lichte, wie bei Lichtabschluss blau (Bildung von Molybdänoxid zufolge einer Reduction), aber im ersteren Falle erfolgt die Reduction rascher.

VI. Zersetzung von Chlor- und Bromwasser und Jodtinctur im Lichte und Einfluss von organischen Substanzen auf diesen Process.

Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiete rühren von Bärwald und Monheim (1835) her und sind in Vergessenheit gerathen. Ersterer theilte mit²⁾, dass er gefunden habe, dass sich Chlorwasser nicht nur für sich allein im Lichte zersetze, sondern dass diese Zersetzung befördert wird, wenn Stoffe mit Chlorwasser in Verbindung kommen, welche reich an Wasserstoff sind, was bei den meisten organischen Substanzen der Fall sei. Monheim³⁾ gab zu, dass organische Substanzen die photochemische Zersetzung des Chlorwassers beschleunigen, glaubte aber nicht, dass der Wasserstoff derselben hiebei eine Rolle spiele; Monheim experimentierte mit Pflanzenabsuden. Städeler⁴⁾ fand, dass Citronensäure im Lichte besonders rasch von Chlor angegriffen werde. Die photochemischen Reactionen von gasförmigem Chlor auf Essigsäure etc. ziehe ich hier nicht weiter in Betracht, sondern nur von wässrigen Lösungen von Chlor, Brom und Jod.

Zunächst verglich ich die relative Lichtempfindlichkeit von Chlor- und Bromwasser und alkoholischer Jodtinctur⁵⁾ und studierte dann die Beschleunigung des Processes bei Gegenwart von organischen Substanzen. Chlor, Brom und Jod waren in äquivalenten Mengen gelöst und in gleich geformten Gefässen dem Lichte ausgesetzt; eine andere Probe wurde unter gleichen Umständen im Dunklen aufbewahrt. Nach der Insolation wurde das frei gebliebene Chlor etc. in der bekannten Weise mit Jodkalium, Stärke und unterschwefligsaurem Natron titriert. Auf die nach Popper⁶⁾ neben Salzsäure und Sauerstoff ent-

¹⁾ Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie, 1884, I. Th., pag. 22.

²⁾ Wochenschrift für die gesammte Heilkunde von Casper in Berlin, 30. October 1835. Bucher's Repertorium für die Pharmacie, 1835, LIV, pag. 355.

³⁾ Bucher's Repertorium, ibid.

⁴⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. III, pag. 299.

⁵⁾ Wässrige Jodtinctur ist sehr lichtbeständig und vergleichende Versuche mit Chlor- und Bromwasser wären ohne Resultat geblieben.

⁶⁾ Liebig's Annal., Bd. CCXXVII, pag. 161.

stehende Chlorsäure wurde keine Rücksicht genommen. Die analytischen Bestimmungen wurden von mir in Gemeinschaft mit Schlagenthauen vorgenommen.

Die «concentrierte» wässrige Bromlösung enthielt 8·000 g Br pro 1 l, die verdünnte 0·800 g; Chlor und Jod waren in äquivalenten Mengen gelöst. Ferner wurden dem Chlor- und Bromwasser $\frac{1}{4}\%$ der unten angegebenen organischen Säuren versetzt.

Die Lösung von	verlor am Lichte	im Dunklen	Differenz	nach der Zeit von
Chlorwasser, concentrirt . . .	53·95 % Cl	6·69 % Cl	47·26 %	30 Tagen
„ verdünnt . . .	41·87 „	4·32 „	37·55	„
Bromwasser, concentrirt . . .	3·5 Br	1·2 Br	2·3	„
„ verdünnt . . .	4·1 „	2·5 „	1·6	„
Jod in Alkohol	0·06 J	0	0·06	„
Chlorwasser, concentrirt . . .	5·0 Cl	0	5·0	2 Stunden in der Sonne
Bromwasser, concentrirt . . .	0·8 Br	0	0·8	2 „ „ „ „
Chlorwasser + Weinsäure . . .	60 Cl	7 Cl	53	1 „ „ „ „
„ „ . . .	100 „	24 „	76	2 „ „ „ „
„ + Citronensäure . . .	70 „	46 „	24	1 „ „ „ „
„ „ . . .	97 „	94 „	3	2 „ „ „ „
Bromwasser + Weinsäure . . .	67 Br	2 Br	65	1 „ „ „ „
„ „ . . .	100 „	3 „	97	2 „ „ „ „
„ + Citronensäure . . .	100 „	5 „	95	1 „ „ „ „

Daraus folgt, dass sich Chlorwasser im Lichte 6- bis 12 mal rascher zersetzt als Bromwasser und dass alkoholische Jodtinctur ungefähr 1000 mal lichtbeständiger als Chlorwasser ist. Chlor- und Bromwasser zersetzen sich auch allmählich im Dunklen und zwar gleichfalls hier das erstere schneller als das letztere. Bei Gegenwart von Weinsäure und Citronensäure wird die Zersetzung von Chlor- und Bromwasser sowohl bei Lichtzutritt als -Abschluss beschleunigt; jedoch überwiegt auch hier die Schnelligkeit der Zersetzung unter dem Einflusse des Lichtes.

Citronensäure wird von Chlorwasser sowohl im Lichte als bei Lichtabschluss rascher angegriffen als Weinsäure. Bei Bromwasser geschieht die Zersetzung dieser Säuren im Dunklen langsamer als bei Chlorwasser, dagegen ist sie im Lichte annähernd ebenso stark, wie bei letzterem.

Dass die chemische Energie des Chlor im Lichte bei Gegenwart von Citronensäure stärker erhöht wird, als bei Gegenwart von Weinsäure, findet ein analoges Beispiel; zum Beispiel ist Eisenchlorid + Citronensäure lichtempfindlicher als Eisenchlorid + Weinsäure, wie ich schon früher nachgewiesen habe.

Eine alkoholische Bromtinctur entfärbt sich auch im Dunklen nach kurzer Zeit ($\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden). Im directen Sonnenlichte findet die Entfärbung fast momentan statt.

Die Schnelligkeit der photochemischen Zersetzung von Chlorwasser, Bromwasser und alkoholischer Jodtinctur erfolgt, wie erwähnt, in der Reihenfolge, wie sie angeführt sind oder mit anderen Worten: umso langsamer, je grösser das Atomgewicht wird.

VII. Zersetzung von alkoholischen Chromatlösungen im Lichte.

Es wurden gesättigte Lösungen von Ammoniumbichromat in absolutem Alkohol, in 50%igem und in 25%igem Alkohol hergestellt und durch 3 Jahre dem Lichte an einem sonnigen Fenster ausgesetzt.

1. Die Lösung von Ammoniumbichromat in absolutem Alkohol war schon nach 3 Monaten entfärbt und es hatte sich ein grüner schlammiger Niederschlag von Chromoxyd zu Boden gesetzt. Die Flüssigkeit enthielt Essigsäure, Aldehyd und Essigäther.

2. Die Lösung in 50%igem Alkohol hatte während dieser Zeit nur etwas braungelbes «chromsaures Chromoxyd» als Niederschlag fallen gelassen und selbst nach 3 Jahren war die Flüssigkeit noch dunkelroth gefärbt durch das anwesende Chromat; der Niederschlag wurde auch während dieser Zeit nicht ganz zu Chromoxyd reducirt.

3. Die Lösung in 25%igem Alkohol verhielt sich wie jene in 50%igem, war aber nach 3 Jahren in der Zersetzung noch weiter zurück.

Daraus folgt, dass in diesem Falle der Alkohol die Desoxydation des Bichromates im Lichte beschleunigte, wie dies zum Beispiel auch mit dem Urannitrat und Eisenchlorid der Fall ist, während mit steigendem Wassergehalt die Lichtempfindlichkeit sinkt. Wässrige Lösungen von Bichromaten sind ganz lichtbeständig.

VIII. Zersetzung von Quecksilberjodür im Lichte.

Quecksilberjodür bildet ein gelbgrünes Pulver, welches an Lichtempfindlichkeit neben dem Chlorsilber einen Rang behauptet. Man kann auf Gummi- oder Gelatinepapier, welches mit Quecksilberjodür imprägniert ist, in wenigen Minuten in der Sonne ein Lichtbild erhalten.

Über den Verlauf des photochemischen Processes ist nichts Sicheres bekannt. Nach Artus erfolgt die Verdunkelung blos bei feuchtem Jodür und es entwickelt sich kein Jod, sondern Jodwasserstoff, woraus Artus folgert, es menge sich vielleicht Quecksilberoxydul bei. Nach Inglis zerfällt es in lufthaltigen Gefässen, auch wenn sie kein Licht durchlassen, in einigen Wochen in Quecksilber und Dentrith von Jodid.

Ich stellte durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium und Waschen mit Alkohol bei gelbem Lichte Quecksilberjodür her und brachte es in Glasröhrchen, wovon ich eines mit feuchter Luft füllte, ein anderes durch längeres Darüberleiten bei 100° C. mit trockener Kohlensäure, ein drittes mit trockenem Stickstoff füllte und hierauf die Röhrchen zuschmolz. Alle drei wurden im Sonnenlichte rasch schwarz, ohne dass die Abwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit die Veränderung aufgehalten hätte.

Gegenwart von Jod oder Jodwasserstoff konnte ich auch bei einem wochenlang insolierten und durch und durch geschwärzten Quecksilberjodür nicht nachweisen, selbst nicht durch Erhitzen bei 100° C. und Untersuchung etwa entweichender Dämpfe. Alkohol zog aus dem geschwärzten Pulver kein Quecksilberjodid aus. Dagegen färbte sich ein Goldblatt über dem auf 150° C. erhitzten Pulver ganz schwach weiss, so dass auf die Anwesenheit von freiem Quecksilber geschlossen werden kann.

Wenn also bei der Zersetzung von Quecksilberjodür im Lichte 1. der Sauerstoff und die Feuchtigkeit keine Rolle spielt, 2. kein Jod und kein Jodwasserstoff (entgegen der Angabe von Artus) frei wird, 3. metallisches Quecksilber in minimalen Spuren entsteht, so kann nur eine Spaltung in Quecksilber und Quecksilberjodid vorliegen. Da aber Weingeist aus dem im Lichte geschwärzten Quecksilberjodür kein Quecksilberjodid auszieht, so muss sich wohl Quecksilberjodürjodid (Hg_4J_6 nach Boullay) bilden.

Dann lautet die Zersetzungsgleichung für belichtetes Quecksilberjodür $3\text{Hg}_2\text{J}_2 = 2\text{Hg} + \text{Hg}_4\text{J}_6$, das heisst, es spaltet sich in fein vertheiltes metallisches Quecksilber, welches die Schwärzung herbeiführt und Quecksilberjodürjodid; hiebei wirkt insbesondere das blaue und violette Licht, wie schon Chastaing gezeigt hatte.

Photochemische Methoden zur Messung des Einflusses chemisch wirksamer Strahlen auf das Pflanzenwachsthum.

Von

P. B. Kissling.

Für das Werk: «Beiträge zur Kenntniss des Einflusses der chemischen Lichtintensität auf die Vegetation» wurden die photochemischen Experimente über die zur Messung der chemischen Helligkeit des Tageslichtes verwendeten Methoden von J. M. Eder im photochemischen Laboratorium der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angestellt und vom Botaniker P. B. Kissling in Schwarzenbach an der Gölsen in Niederösterreich bei seinen Untersuchungen über Pflanzenwachsthum angewendet. Im Nachfolgenden sind aus Kissling's Werk: «Beiträge zur Kenntniss des Einflusses der chemischen Lichtintensität auf die Vegetation» bei W. Knapp in Halle a. d. Saale, März 1895, nur jene Versuche angeführt, welche auf die Actinometrie im Allgemeinen Bezug haben.

Der Einfluss der sogenannten chemisch wirksamen Strahlen auf das Pflanzenwachsthum wurde insbesondere durch Hofrath Wiesner klargelegt¹⁾, welcher bei seinen photometrischen Bestimmungen die Intensität der blauvioletten Strahlen mass; der Gang der Intensität dieser stärker brechbaren Strahlen des Spectrums (Strahlen von kleiner Wellenlänge) im Tageslicht läuft nicht parallel mit der optischen Helligkeit des Lichtes, bei welchem hauptsächlich die orangerothern, gelben und grünen Strahlen zur Geltung kommen²⁾. Deshalb müssen zur Photometrie der erstgenannten Strahlen lichtempfindliche Substanzen verwendet werden, welche das Maximum der photochemischen Zersetzung im Blau und Violett des Spectrums haben. Beim Chlorsilber liegt die Lichtempfindlichkeit mehr gegen Blauviolet zu (Maximum zwischen den Fraunhofer'schen Linien *G* und *H*, schwache Wirkung von Blau bis Blaugrün bei *F*); beim Bromsilber im Blau zwischen den Fraunhofer'schen Linien *G* und *F*; beim Kaliumchromat liegt das Maximum der Empfindlichkeit im Blau nächst der Linie *G*.

Wie man sieht, liegt das Maximum der Empfindlichkeit aller dieser Substanzen nächst dem Blau; es liegt beim Chlorsilber weiter gegen das äusserste Violett, beim Bromsilber aber wesentlich weiter gegen Hellblau, während das Chromat in der Mitte liegen dürfte.

Bei meinen photometrischen Versuchen benützte ich Scalenphotometer und ein Normalfarbenphotometer, dessen Wirkung darin liegt, dass Chlor- oder Bromsilberpapier so lange dem Lichte ausgesetzt wird, bis es den Farbenton einer grauen Normalfarbe angenommen hat³⁾. Dies dauert im

¹⁾ Prof. Dr. Wiesner: «Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, mathem.-naturwissensch. Cl., 1893 und 1894.

²⁾ Chemische Wirkungen des Lichtes (Photochemie), Bd. I, 1. Abth. von Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., 1891, pag. 245 und 266.

³⁾ Die graue Normalfarbe von Bunsen besteht bekanntlich aus einer Mischung von 1000 Theilen Zinkoxyd und Russ von bestimmter Herstellungsart (s. Eder: Chemische Wirkungen des Lichtes, a. a. O.). Das Bunsen'sche lichtempfindliche Normalpapier wird hergestellt durch Untertauchen von reinem Papier (Rives'schem 8 Kilo-Papier) in eine Lösung von 3 g Kochsalz in 100 cm³ Wasser während 5 Minuten, Aufhängen und Trocknen, wonach man dieses Salzpapier durch Schwimmenlassen an der Oberfläche einer Silbernitratlösung (12 g in 100 cm³ Wasser) während 2 Minuten empfindlich macht und trocknet. Es hält sich nur während eines Tages.

Sommer unter freiem Himmel wenige Sekunden, weshalb es schwierig ist, hiermit Summenwirkungen des Tageslichtes über den ganzen Tag zu erhalten.

Dagegen geben Scalenphotometer einen grösseren Spielraum der Belichtung. Ich verwendete für meine Zwecke H. W. Vogel's Scalenphotometer, welches aus stufenförmig über einander gelegten Seidenpapierstreifen von bekanntem Lichtschwächungsvermögen bestehen, hinter welchen lichtempfindliche Silber- oder Chromatpapiere sich befinden¹⁾. Man liest den letzten sichtbaren Lichteindruck ab, welcher hinter der Scala durch photochemische Färbung sich kenntlich macht. Die Lichtempfindlichkeit der Scala ist bekannt; sie beträgt nach Vogel:

Grade	angezeigte Lichtmenge	Grade	angezeigte Lichtmenge	Grade	angezeigte Lichtmenge
1	1·27	12	17·38	19	92·08
2	1·61	13	22·11	20	117·50
4	2·59	14	27·88	21	149·22
6	4·17	15	35·45	22	189·17
8	6·70	16	44·89	23	239·7
10	10·84	17	57·01	24	300·7
11	13·86	18	72·51	25	391·9

Nach erfolgter Ablesung der Photometerzahlen trägt man nicht diese selbst, sondern die nebenstehenden Zahlen, welche die «Lichtmenge» oder besser gesagt die «Anzahl der Licht-Einheiten» anzeigen, in die Tabellen ein, denn nur die letzteren gestatten einen Rückschluss auf die chemische Intensität des jeweilig vorhandenen Lichtes.

Leider sind die Scalen des Vogel'schen Papierphotometers nicht constant, was vielleicht in ungleichmässiger Papierqualität, wahrscheinlich aber auch im allmählichen Vergilben über Jahr und Tag beruht; ich überzeugte mich durch wiederholte Versuche, dass ein 1 Jahr altes Photometer um 1 bis 2 Grade weniger anzeigt, als ein frisches und auch im Handel befinden sich häufig Vogel'sche Scalenphotometer, welche unmittelbar nach deren Ankaufe eine Differenz von 1 Grad (seltener 2 Grad) aufweisen. Da die Werte der Scala im geometrischen Verhältnisse steigen, so ist ein Grad Differenz in der Photometerablesung gleich einem Fehler von beiläufig 20⁰/₁₀₀. Durch freundliche Vermittlung von J. M. Eder in Wien verschaffte ich mir Vogel'sche Scalenphotometer, welche in der Fabrik in Berlin aus ein und demselben Stück Papier geschnitten wurden, somit unter sich vergleichbar waren. Die Vogel'sche Tabelle über den Wert der einzelnen Scalengrade benützte ich direct, da es mir bei meinen Arbeiten zunächst nur um relative Zahlen von einer hinlänglichen Genauigkeit zu thun war, um Schlüsse über den Zusammenhang der chemischen Lichtwirkung und Pflanzentopographie finden zu können.

Als lichtempfindliches Photometerpapier benützte ich sogenanntes «8 Kilo-Rives-Papier», welches mit einer Lösung von 50 g einfach chromsaurem Kali in 1000 cm³ Wasser während 3 Minuten durch Untertauchen gebadet und dann an Klammern oder an einer Nadel zum Trocknen aufgehängt worden war. Das Papier wird nach 12- bis 24stündigem Trocknen in luft- und lichtdichten Blechbüchsen auf-

¹⁾ In allen Niederlagen photographischer Utensilien erhältlich und mit Vogel's Unterschrift signiert; das Instrument wird zu photographischen Copierprocessen, zum Beispiel Pigmentdruck, häufig verwendet.

bewahrt und hält sich einen Monat lang fast unverändert; im Lichte bräunt es sich ziemlich rasch, aber ungefähr 3- bis 4mal langsamer als Kaliumbichromatpapier.

Anfangs hatte ich zum Imprägnieren (Sensibilisieren) des Papieres mich des doppelt chromsauren Kali (Kaliumbichromat) bedient; da aber das Bichromatpapier sich für mehrstündige Photometer-Beobachtungen an hellen Tagen als zu lichtempfindlich erwies (indem der Scalentheil 25 allzu rasch erreicht war und das Papier überdies nur wenige Tage unzersetzt haltbar ist), so gieng ich über Anrathen von J. M. Eder auf das einfach chromsaure Kali (Kaliummonochromat) über, welches zwar weniger empfindliche, aber unvergleichlich besser haltbare Photometerpapiere gibt; allerdings sind, worauf mich auch J. M. Eder aufmerksam machte, ganz frische und einen Monat alte Monochromat-Papiere nicht von ganz derselben Empfindlichkeit und auch die Luftfeuchtigkeit beeinflusst ein wenig die Empfindlichkeit. Jedoch half ich mir über diese Schwierigkeiten hinweg, indem ich zeitweilig die Empfindlichkeit meiner mehrere Wochen alten Chromatpapiere mit frisch präparierten verglich; da die Empfindlichkeitsdifferenz selber 1 «Grad Vogel» nicht überstieg, so vernachlässigte ich diesen Fehler, da er bei den enormen Lichtintensitäts-Unterschieden, welche zu messen waren, kaum in Betracht kam — wenigstens nicht für meine vorläufigen Versuche, welche zunächst nur zur Orientierung auf diesem Gebiete dienen sollen.

Trotz der Anwendung des weniger empfindlichen Monochromatpapieres geht im Sommer die photochemische Wirkung zu rasch vor sich, um ganz- oder halbtägige Ablesungen hiermit machen zu können.

Deshalb ist es nothwendig, über das Vogel'sche Photometer zur Dämpfung des Lichtes eine oder mehrere Milchglasscheiben zu legen. Dabei mag gleich bemerkt werden, dass ja beim Vogel'schen Scalenphotometer selbst eine Glasplatte sich befindet, welche naturgemäss die durchgehenden Strahlen schwächt und je nach der Sonnenstellung (dem Einfallswinkel des Lichtes) das Licht in verschiedenem Masse reflectiert, was ja an und für sich eine Fehlerquelle mit sich bringt, wenn man diesen Umstand vernachlässigt; bei diffusem Tageslichte ist jedoch der Fehler gering. Trotzdem muss man die schützende Glasplatte beibehalten, wenn man im Freien, unter Bäumen, bei jedem Wetter beobachten muss; denn ein nicht durch Glas geschütztes Photometer würde durch Nässe alsbald zugrunde gehen.

Die Lichtabsorption der von mir benützten Milchglasplatten ist thunlichst genau bestimmt worden, zum Beispiel schwächte eine meiner Platten das Licht um das 4.5fache, dass heisst, ich musste mit denselben $4\frac{1}{2}$ mal länger (bei constantem Tageslichte) belichten, um denselben Photometergrad zu erhalten, als ohne dieselben, oder mit anderen Worten, die Photometeranzeige bei Auflegung des Milchglases musste mit $4\frac{1}{2}$ multipliciert werden, um auf die Normal-Photometerzahlen reducirt zu werden.

Eine andere Milchglasplattenserie zeigte den Schwächungscoefficienten 18. Diesen Coefficienten findet man am schnellsten und sichersten mit Hilfe des Normalfarbenphotometers (mit Bromsilberpapier beschickt), indem man an einem wolkenlosen Tage zur Mittagsstunde die Zeitdauer genau bestimmt, welche zur Schwärzung ohne und mit Milchglasdecke nöthig ist. In ähnlicher Weise bestimmte ich mir die Lichtschwächung meines Zimmerfensters, um im Winter zwischen den Fenstern meine Beobachtungen fortsetzen zu können, da in der gebirgigen Gegend, in welcher ich meine Beobachtungen anstellte, meine Sommer-Beobachtungsorte zu dieser Zeit unzugänglich waren.

Bei feuchtem Wetter konnte auch im Sommer das Photometer nicht frei im Walde belassen werden, weil die Nässe sich alsbald ins Innere zieht und die Papierscala sofort verdirbt oder zum mindesten das Chromsalz zufolge allzu starker Feuchtigkeit die Scala gelb färbt und gänzlich unbrauchbar macht.

Da ich aber bei meinen Versuchen stets im Freien, unter Bäumen oder im Walde beobachtete, so musste ich darauf bedacht sein, meine Instrumente zu sichern, indem ich sie in ein Holzkästchen mit übergreifendem Glasdeckel legte; der letztere war aus farblosem Spiegelglas mit angekittetem Holz-

rahmen versehen; selbstverständlich bestimmte ich die Lichtschwächung des Glases in der angegebenen Weise. In diesem Kästchen wurden gewöhnlich die Photometer exponiert und zwar das eine stationäre Beobachtungsinstrument in meinem freiliegenden Hausgarten und zwei andere je 8 Tage in einem Vorholz, einer Erlenformation, im Fichtenwalde, im Buchenwalde etc.

Die Zwischenwerte wurden durch Rechnung gefunden.

Das Ablesen der Photometerzahlen nahm ich bei einer Petroleumlampe vor, deren gelbliches Licht ohne merkliche Wirkung auf das Chromatpapier ist. Man kann die vom Lichte schwach gebräunten Photometerzahlen bei einiger Übung deutlich vom hellgelben Papiergrunde ablesen; die Papierstreifen hielt ich hinter die Lampe und zwar schief und las die letzte noch deutliche Ziffer ab.

Reduction der relativen Angaben des Papier-Scalenphotometers auf Lichteinheiten des Bunsen'schen Normal-Farbenphotometers.

Die Zahlen des mit Chromatpapier beschickten Vogel'schen Scalenphotometers sind unter sich vergleichbar und andererseits ist das letztgenannte Photometer ein leicht zu beschaffendes Instrument, somit können meine Beobachtungen jederzeit wiederholt und auf andere photometrische Einheiten reducirt werden.

Es ist beispielsweise interessant, derartige mittelst des Scalenphotometers und mit dem oben erwähnten Kaliummonochromatpapier ermittelte Lichtintensitätszahlen auf Bunsen'sche Lichteinheiten, das heisst, die relativen Lichtintensitäten des Chromat-Scalenphotometers auf die Lichteinheiten des Bunsen'schen Chlorsilber-Normal-Farbenphotometers zu reducieren, da zum Beispiel mittelst des letzteren die höchst wichtigen photometrischen Untersuchungen des Hofrathes Wiesner ausgeführt wurden.

Diese Reduction kann vorgenommen werden, indem man bei constantem Lichte die Zeit ermittelt, welche erforderlich ist, um auf Silberpapier die Normalfärbung hervorzubringen (zum Beispiel seien dies $\frac{3}{5}$ Secunden); unter denselben Umständen muss man Monochromatpapier im Vogel'schen Photometer durch 15 Minuten dem Lichte aussetzen, um 16 Grade, das ist gleich 44.9 «Vogel'sche Intensitäten» zu erhalten; also entsprechen 15 Minuten = 900 Secunden einer Lichtwirkung 44.9 Vogel'scher Lichtintensitäten, während dasselbe Licht in $\frac{3}{5}$ Secunden einer Bunsen'schen Lichteinheit oder in 1 Secunde $\frac{5}{3}$ Bunsen'scher Einheiten entspricht, also sind 900 mal $\frac{5}{3}$ Bunsen'sche Lichteinheiten = 44.9 Vogel'sche Lichtzahlen oder 33 Bunsen-Einheiten = 1 Einheit mit Vogel's Scalenphotometer und Monochromatpapier von obiger Zusammensetzung. Eine weitere Versuchsreihe ergab im Mittel eine etwas niedrigere Zahl, als die in diesem Beispiele angeführte Zahl, nämlich 31. Obschon ich diese Zahl noch nicht für eine endgiltig genaue halte, so glaube ich doch keinen grossen Fehler zu begehen, wenn ich als vorläufige Reductionszahl für meine photometrischen Messungen auf Bunsen'sche Lichteinheit 31 annehme.

Anwendung der beiden Arten von Photometern für meine Versuchsreihe.

Das Normal-Farbenphotometer ist empfindlicher und exacter als das Scalenphotometer. Es gibt namentlich im schwachen, diffusen Lichte sehr gut vergleichbare Resultate, sei es, dass man Chlorsilber- oder haltbares Bromsilberpapier, welches mir J. M. Eder für diesen Zweck zur Verfügung stellte¹⁾,

¹⁾ Es war durch Baden (Untertauchen) von 10 Kilo-Rives-Papier während 5 Minuten in Bromkaliumlösung (3 g Bromkalium in 100 cm³ Wasser), Trocknen, Schwimmenlassen auf Silbernitratlösung (12 g Silbernitrat in 100 cm³ Wasser) während 2 Minuten, Waschen in mehrmals gewechseltem, destillierten Wasser und schliesslichem Untertauchen in einer Lösung von salpetrigsaurem Kali (1:20) während 5 Minuten und Trocknen hergestellt, wonach man es bezüglich seiner Empfindlichkeit mit

hierfür verwendet; man kann auf diese Weise mit grösster Sicherheit in wenigen Minuten die Helligkeiten verschiedener Lichtarten (zum Beispiel im Freien, unter Bäumen etc.) feststellen; ferner leistet es die besten Dienste bei der Feststellung der Lichtschwächungs-Coefficienten der Milchglasplatten.

Jedoch lässt sich, sobald man nur Stichproben zu einzelnen Stunden des Tages macht, die Summenwirkung des auf die Vegetation im Walde, auf Wiesen etc. wirkenden Lichtes für einen Tag hiermit kaum feststellen. Bei ideal reinem, wolkenlosen Himmel lassen sich vielleicht diese stichprobeweise gemachten photometrischen Zahlen auf eine Summenwirkung für den ganzen Tag berechnen; aber bei theilweise bewölktem regnerischem Wetter ist ein solcher Versuch erfolglos, weil die Lichtintensitäten während des Witterungswechsels in allzu unregelmässiger Weise schwankten; zum Beispiel ergaben solche Stichproben am 13. August um 3 Uhr nachmittags bei theilweise bewölktem Himmel und Regen $\frac{1}{7}$ Bunsen'sche Lichteinheiten und unmittelbar darauf, als die Sonne hervortrat, $\frac{1}{4}$ Lichteinheiten nach Bunsen. Ferner übersieht man bei Photometer-Stichproben, wenn beim Normal-Farben-Photometer die Anzahl der Secunden gezählt wird, welche zur Erreichung der Normalfarbe nothwendig sind, sehr leicht das Maximum der Helligkeit, welches auch bei einem klaren Tage fast niemals bei 12 Uhr liegt. Am 14. August war es zum Beispiel um 12 Uhr 30 Minuten bei Sonnenschein $= \frac{1}{2.1}$; dagegen war die Lichtintensität am 16. August um 6 Uhr nachmittags im hohen Fichtenwalde $\frac{1}{300}$ Bunsen'sche Einheiten.

Das Papierscalenphotometer mit Monochromatpapier ist viel träger, so dass man es stundenlang dem Lichte aussetzen kann (eventuell unter Milchglasplatten), ohne dass die Grenze der Messbarkeit der Lichtintensitäten überschritten wäre; dadurch wird es aber besonders brauchbar zur Messung der Summenwirkung der chemisch wirksamen Lichtstrahlen, welche ich für meine Versuchsreihe zunächst ins Auge fasste. Diese orientierenden Versuche zeigten die Brauchbarkeit dieser Methode und es können die Scalen und der Ziffernwert später mit noch weit grösseren Genauigkeitsgrenzen festgestellt werden, als es mir vorläufig möglich war.

Nach meiner Ansicht ergänzen sich beide Arten der Photometer in vorzüglicher Weise und es ist wohl keine derselben für derartige Versuche entbehrlich.

Über die Ergebnisse dieser Messungen der chemischen Lichtintensität mit Bezug auf die Vegetation verschiedener Pflanzenformationen sei auf die vorher citierte Originalabhandlung P. B. Kissling's: «Beiträge zur Kenntniss des Einflusses der chemischen Lichtintensität auf die Vegetation» verwiesen.

Bunsen'schem Chlorsilberpapier vergleicht; auch haltbares Chlorsilberpapier lässt sich in ähnlicher Weise herstellen. — Auch kann zur ganzen Versuchsreihe das täglich frisch herzustellende Bunsen'sche Chlorsilberpapier benützt werden.

Welches Princip der Sensitometer wäre zur Construction eines Normalsensitometers anzunehmen?

Von

J. M. Eder.

(Referat am III. internationalen Congress für angewandte Chemie in Wien 1898.¹⁾)

Die Methoden der Prüfung der Empfindlichkeit von photographischen Präparaten, insbesondere von Trockenplatten, sind von Wichtigkeit sowohl für den Abnehmer, als auch für den Händler und Fabrikanten. Vor circa 10 Jahren war man ziemlich allgemein dahin gelangt, die Trockenplatten unter Angabe ihrer Empfindlichkeit nach Graden des Warnerke-Sensitometers zu bezeichnen. Einige fachmännische Ausstellungen über die geringe Verlässlichkeit dieses Sensitometers (Ungleichmässigkeit der Scalen, constanter Fehler bei einem Grade, nämlich Grad 15, zweifelhafte Constanz der Normallichtquelle) verursachten, dass das Instrument wieder allmählich ausser Gebrauch kam und gegenwärtig ist der Zustand schlimmer als je und es werden Trockenplatten als «extra rapid», «Momentplatten» etc. angepriesen und verkauft, ohne dass ein Anhaltspunkt über die Empfindlichkeit bekannt gegeben würde und leider sind die Abnehmer solcher Handelsproducte zu ihrem Nachtheile oft sehr enttäuscht und finden nur schwer eine Basis, um ihre Ansprüche zur Geltung zu bringen. Dieser Mangel eines allgemein acceptierten Sensitometersystems ist ein grosser Übelstand; es wäre wünschenswert, dass auf Grund eines übereinstimmenden Vorgehens der Fachkreise und insbesondere der Versuchsstationen einheitlich die Empfindlichkeit der Trockenplatten geprüft werde und diesbezüglich erlaube ich mir, dem Congress folgenden Vorschlag zu machen:

Für die Herstellung von Normalsensitometern ist es vor Allem wünschenswert, dass die Normallichtquelle und die Scala völlig constant sind und alle Nebeneinflüsse, welche die Intensität und spectrale Homogenität der Normallichtquelle stören können, thunlichst vermieden werden. Deshalb erscheint es von Vortheil, sowohl absorbierende wie reflectierende Mittel zu vermeiden. Alle Arten von Scalenphotometern (Papierscalen, transparente Pigmentscalen) schwächen das Licht nicht nur in seiner Gesammtheit, sondern ändern es auch in seiner spectralen Zusammensetzung, so dass durch die dicken Schichten in der Regel Licht von merklich anderer Zusammensetzung dringt, als durch die dünnen Schichten. Dies zeigen Scalen von weissem Milchglas etc. Papierscalen sind auch nicht constant, vergilben im Laufe der Jahre und differieren um 1 bis 2 Grad, selbst wenn sie von derselben Quelle bezogen werden; die braunschwarze Scala des Warnerke-Sensitometers absorbiert in den hohen Nummern

¹⁾ S. auch «Photographische Correspondenz», 1898, Nr. 456.

mehr «chemische» Strahlen (vom brechbareren Ende) als «optische» Strahlen (vom weniger brechbaren Ende des Spectrums), weshalb die optischen Absorptionsversuche (wie sie zum Beispiel Prof. Weber beim Warnerke-Sensitometer anstellte) für den Scalenwert der Scala zur Sensitometrie von Trockenplatten nicht nur nicht beweiskräftig, sondern geradezu irreführend sind. Reflectierende weisse Schichten schliessen geringere Fehlerquellen bei der Sensitometrie in sich; jedoch übt die Feinheit (Glätte) der Oberfläche einen merklichen Einfluss auf die Intensität des reflectierten Lichtes aus (zum Beispiel grobfaseriges Zeichenpapier im Gegensatze zu glattem; Gyps, auf Spiegelglas gegossen, ist von grösserer Gleichmässigkeit). Ferner kommt bei der Verwendung reflectierender Flächen ein neues Element willkürlicher Wahl (Grösse, Material der Fläche) hinzu, so dass es wohl besser erscheint, für die Verwendung von Normallichtquellen zur Sensitometrie das Princip aufzustellen:

«Die Strahlen der Normallichtquelle sollen direct auf die photographische Schicht wirken, ohne dass absorbierende oder reflectierende Schichten eingeschaltet werden».

Als Normallichtquelle für photographische Zwecke wäre eine solche, welche Strahlen von ähnlicher spectraler Zusammensetzung aussendet, wie das Sonnenlicht, wohl die erwünschteste. Man wird wohl auch auf Schwierigkeiten stossen, diesen Wunsch streng zu erfüllen, weil ja bekanntlich auch die Zusammensetzung des zur Erdoberfläche gelangenden Sonnenlichtes durch die Atmosphäre variabel beeinflusst wird. Die Violle'sche Einheit (1 cm^2 weissglühendes geschmolzenes Platin im Augenblicke des Erstarrens) oder die Siemens'sche Variante liefert Licht von genügend (nicht völlig) gleicher Zusammensetzung wie das Tageslicht; auch das Magnesiumlicht ist brauchbar, obschon es relativ zu arm an rothgelben, zu reich an blauvioletten Strahlen ist und leider mit der Art des Abbrennens variiert, so dass nicht nur gleiche Gewichte, sondern auch gleiche Formen (Längen und Dicken) des Drahtes vorgeschrieben werden müssen. Es empfiehlt sich, principiell die 1889 vom Pariser photographischen Congress acceptierte Violle'sche Einheit zu acceptieren, obschon sie für die Praxis kaum anwendbar ist. Für die Zwecke der Praxis empfiehlt sich eine handlichere Form der Normallichtquelle, selbst wenn sie Licht von anderer Zusammensetzung als Tageslicht aussendet; im Bedarfsfalle kann man die Lichtstärke der fraglichen Lampe in den verschiedenen wichtigeren Spectralbezirken auf jene des Sonnen- (Tages-) Lichtes bei wolkenlosem Himmel reducieren. Die Hauptsache ist, dass das Licht constant sei. Diesen Anforderungen entsprechen die Hefner-Alteneck'sche Amylacetatlampe und die an Qualität sehr ähnliche Benzinflamme, welche beide in der Photometrie schon Eingang gefunden und sich gut bewährt haben. Diese Lichtquellen sind aber ärmer an Blau (erscheinen mehr gelblich) als Tageslicht.

Trotzdem sind sie zur Prüfung der Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine- sowie Jodbromgelatineplatten sehr geeignet. Sie liefern völlig constante, unter sich sehr gut vergleichbare und für die Expositionszeit der praktischen Photographie völlig befriedigende Resultate, indem die experimentelle Untersuchung ergab, dass die relative Empfindlichkeit der Bromsilbergelatineplatten für Amylacetat- und Tageslicht parallel läuft (orthochromatische Platten aber geben abweichende Resultate; s. später).

Als bestes Princip für ein Normalsensitometer ist eine rotierende Scheibe mit Ausschnitten zu empfehlen, wie dies bereits von Hurter und Driffield in England, sowie von Prof. Dr. Scheiner am königlichen astrophysikalischen Observatorium in Potsdam angewendet wurde¹⁾. Erstere gaben der Scheibe einen Ausschnitt, welcher neun Lichtabstufungen anzeigt, jede doppelt so gross als die vorhergehende, so dass die Intensitätsscala von 1 bis 256 steigt. Bei Scheiner's Universal-Sensitometer kommen Intensitätsunterschiede $= 1:1.27$ zur Wahrnehmung und zwar von 1 bis 100, beim grossen Modell (bei Beibehaltung der ursprünglichen Scala und Hinzufügung von drei weiteren Feldern) von 1

¹⁾ S. Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., Bd. II, pag. 15; auch «Zeitschr. f. Instrumentenkunde», Juni 1894.

bis 200. Die Scala greift also nicht so weit aus wie die vorige, gestattet aber die genauere Messung geringer Empfindlichkeitsunterschiede von Platten. Deshalb gebe ich in dieser Richtung Scheiner's¹⁾ Anordnung den Vorzug.

Die ältere (ursprüngliche) Anordnung der Cassetten bei Scheiner's Sensitometer brachte auf den Platten die Sensitometerfelder (Scalenfelder) von einander getrennt zur Entwicklung (Fig. 3); dies

Fig. 1.

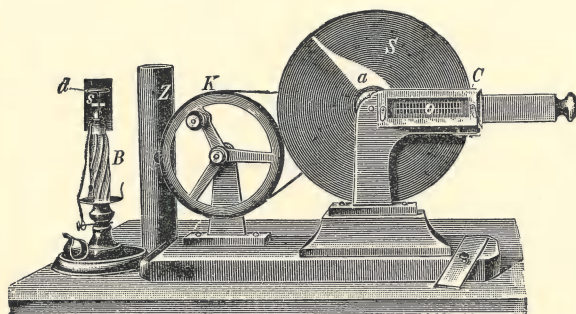
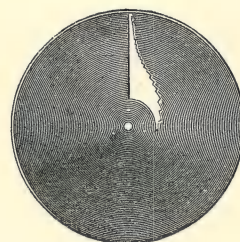


Fig. 2.



hatte den Nachtheil, dass sowohl in der Periode der Überexposition als der Unterexposition die Gradation (erkennbare Abstufung der benachbarten Felder am entwickelten Negativ) sehr schwer zu beurtheilen war. Auf meinen Vorschlag wurde nun im Einvernehmen mit Prof. Dr. Scheiner (Potsdam) und

Mechaniker Otto Toepfer (Potsdam), dem Erzeuger dieses Sensitometers, das Scheiner'sche Universal-Sensitometer derartig abgeändert, dass die Form der Ausschnitte ähnlich wie jene bei Hurter und Driffield's Instrument ist, die Scalenwerte aber dieselben geblieben sind, wie beim ursprünglichen Scheiner'schen Instrument.

Fig. 3.

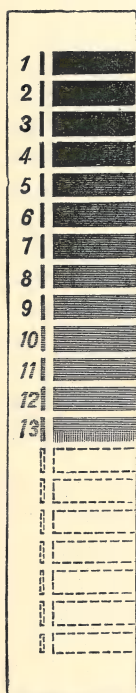
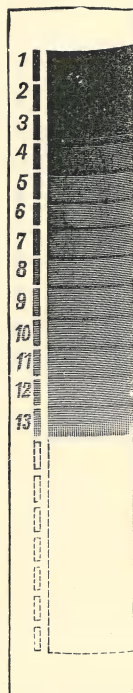


Fig. 4.



Prof. Scheiner's altes Sensitometer ist in Fig. 1 abgebildet. Fig. 2 zeigt die über meinen Vorschlag angebrachte neue Form der Scheibe mit eckigen Ausschnitten. Ausser den ursprünglichen Scheiner'schen Cassetten mit getrennten Scalenfeldern liess ich noch Ergänzungscassetten anfertigen. Dieselben enthalten keine Trennung der Scalenstreifen, wie bei der älteren Anordnung (Fig. 3), sondern haben einen freien Ausschnitt mit daneben befindlichen Ziffern (Nummern). Die Scalenfelder der entwickelten Platte stossen unmittelbar aneinander (Fig. 4) (ähnlich, wie dies bei der kleinen, länglichen Scala an Warnerke's Sensitometer der Fall ist). Durch diese Anordnung kann man ungemein deutlich erkennen, bei welcher Intensität des einwirkenden Lichtes die einzelnen Felder sich noch unterscheiden, respective ohne dass die Dichtigkeitsdifferenz verwischt erscheint. Jene Phasen der Über- und Unterexposition, in welchen die zu prüfende Bromsilberplatte keine Trennung der benachbarten Felder erkennen lässt, sind für die Charakteristik der Platte und die Ermittlungsperiode der correcten Expositionszeit von Wichtig-

keit. Daneben befinden sich aber in der Sensitometercassette auch in Blech geschnittene Ziffern und Streifen, welche die Controle erleichtern, bis zu welchem Sensitometerfelde die schwächste Lichtwirkung sich erstreckte. Bei allen neuen Scheiner'schen Sensitometern sind beide Arten von Cassetten beigegeben.

¹⁾ S. Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», Bd. II, pag. 15 und 20; Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1895, pag. 395; auch «Photographische Correspondenz», 1894, pag. 433.

Als Normallichtquelle dient die in spectralanalytischer Beziehung der Amylacetatlampe analoge, mit einer 1 mm breiten Spaltblende abgeblendete Benzinlampe.

Die Distanz¹⁾ der Benzinlampe (mit Cylinder und Blende) von der rotierenden Scheibe = 1 m, die Anzahl der Umdrehungen der letzteren 400 bis 800 pro Minute, die Belichtungsdauer = 1 Minute.

Das Scheiner-Photometer schlage ich als Normal-Sensitometer für Prüfung der Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine-Trockenplatten vor.

Auf dieses Normalinstrument bezogen, lässt sich selbstverständlich auch ein grösseres Modell eines analogen Sensitometers construieren. Ein solches grosses Modell des Scheiner-Sensitometers, in genau der doppelten Grösse des ursprünglichen, lege ich hiermit der X. Section des Congresses vor. Es ist auf Grund meiner Angaben gleichfalls von Toepfer in Potsdam im Einverständnisse mit Prof. Dr. Scheiner construirt, und zwar derartig, dass die schliesslich erhaltenen Sensitometergrade absolut mit den Empfindlichkeitsgraden des ursprünglichen kleinen Original-Scheiner-Sensitometers übereinstimmen; in diesem Sinne wurden die Ausschnitte der rotierenden Scheibe und der Abstand der Lampe ausgeführt. Die Länge der zu prüfenden Plattenstreifen ist 18 cm, demgemäss sind die einzelnen Sensitometerfelder breiter und länger; es wird die Ablesung und die Bestimmung der Opacität (Undurchsichtigkeit) der einzelnen Felder der entwickelten Sensitometerplatten erleichtert. Dieses grosse Modell empfehle ich namentlich Versuchsanstalten, sowie grösseren Trockenplattenfabriken als Ergänzung, oder statt des kleineren Modells, weil das Arbeiten erleichtert und die Genauigkeit der Ablesung erhöht wird und ausserdem der Umfang der Scala auf das Doppelte vermehrt ist.

Die Scalenwerte des Scheiner'schen Universalsensitometers sind:

	Licht-empfindlichkeit		Licht-empfindlichkeit
Nr. 1	1.00	Nr. 11	11.3
Nr. 2	1.27	Nr. 12	14.4
Nr. 3	1.62	Nr. 13	18.3
Nr. 4	2.07	Nr. 14	23.4
Nr. 5	2.64	Nr. 15	29.8
Nr. 6	3.36	Nr. 16	37.9
Nr. 7	4.28	Nr. 17	48.3
Nr. 8	5.45	Nr. 18	61.6
Nr. 9	6.95	Nr. 19	78.5
Nr. 10	8.86	Nr. 20	100.0

Dazu kommen beim grossen Modell des Scheiner'schen Photometers noch die Nummern, entsprechend der Empfindlichkeit

<i>a</i>	0.79
<i>b</i>	0.62
<i>c</i>	0.48

Die entwickelten Platten werden mit der Schichtseite auf weisses Schreibpapier gedrückt und die letzten (schwächsten) Nummern derart abgelesen; bei Beurtheilung kräftigerer Niederschläge betrachtet man die Platten gegen den hellen Himmel in der Durchsicht.

Die Lichtempfindlichkeit der Platte wird durch die letzte noch eben sichtbare Sensitometernummer bestimmt. Es empfiehlt sich die Angabe, wie viel der am schwächsten sichtbaren Nummern unter sich

¹⁾ Die Distanz der Lampe vom Sensitometer ist durch eine Kette gegeben, welche beide miteinander verbindet.

keine wahrnehmbaren Dichtigkeitsunterschiede zeigen und andererseits, bei welcher Sensitometernummer (respective Lichtwirkung) die überexponierten Stellen ohne merkliche Abstufung ineinander fließen.

Zum Beispiel wird man sagen, eine Platte hat die Empfindlichkeit von 15^0 des Scheiner'schen Photometers, sie zeigt aber von 13^0 bis 15^0 keine gute Gradation. Die deutliche Gradation erreicht einen Umfang von x Graden des Scheiner'schen Sensitometers¹⁾. Für genauere Zwecke wird sich die Anwendung der Hurter und Driffeld'schen Methode²⁾ der Construction der charakteristischen Curve empfehlen.

Begnügen wir uns aus praktischen Gründen vorläufig damit, darauf einzuwirken, dass die Fabrikanten und Händler zunächst nur die Empfindlichkeitszahl auf den Plattenschachteln anbringen oder auf Befragen angeben.

Sensitometrische Prüfung farbenempfindlicher (orthochromatischer) Platten.

Der Begriff «farbenempfindliche» oder «orthochromatische» Platten ist ebenso schwankend, wie die Bezeichnung «grün-», «rothempfindliche» Platten. In allen diesen Fällen handelt es sich um eine Steigerung der Empfindlichkeit für einen Bezirk im weniger brechbaren Spectrum, so dass neben dem Maximum der Eigenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine im Blauviolett ein zweites Sensibilisierungsmaximum im «Grün», «Gelb» oder «Roth» entsteht. Relative Empfindlichkeitsangaben von solchen Platten, welche bei Kerzenlicht gewonnen sind, geben kein correctes Mass für die relative Empfindlichkeit bei Tageslicht, denn die verschiedenen Farben beider Lichtsorten und die variable Empfindlichkeit orthochromatischer Platten für verschiedene Farben beeinflussten die scheinbare Gesamtempfindlichkeit. Aber auch die bei Tageslicht ermittelte relative Empfindlichkeit verschiedener Sorten von farbenempfindlichen Platten ist für die angewandte Photographie ziemlich wertlos. Hat zum Beispiel eine farbenempfindliche Platte eine sehr hohe Blauempfindlichkeit und geringe Gelbgrün-Empfindlichkeit, eine andere Sorte aber geringe Blauempfindlichkeit und ziemlich hohe Gelbgrün-Empfindlichkeit, so kann die erstere Platte im weissen Tageslichte hochempfindlich, die letztere mittelmässig empfindlich erscheinen; trotzdem ist die letztere für orthochromatische Aufnahmen weitaus wertvoller und bei Reproduction farbigter Objecte auch relativ empfindlicher für die Farben von grossem Helligkeitswert (Gelb etc.)

Man muss also Rücksicht darauf nehmen, dass farbenempfindliche Platten zwei Maxima der Empfindlichkeit gegen das Sonnenspectrum besitzen. Es sollte jedes separat sensitometrisch gemessen werden und dies kann nur mittelst spectrographischer Versuche geschehen³⁾, zum Beispiel mit irgend einer constanten Lichtquelle (Gasbrenner), Einphotographieren der Na-Linie.

Am correctesten ist das Arbeiten mit einem Rowland'schen kleinen Concavgitter, weil dies keine absorbierenden Medien besitzt; bei Anwendung von Sonnenlicht ist dieser Apparat ziemlich einwandfrei, obschon auch bei Concavgittern die relative Helligkeitsvertheilung zwischen dem langwelligen und dem kurzwelligen Lichte Schwankungen unterworfen ist. Solche Specialversuche werden an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt bei der Prüfung von Sensibilisatoren gemacht. Da dieser Apparat sehr schwer zugänglich ist, so kann auch ein Spectrograph mit Glasprismen, zum Beispiel ein kleiner Vogel'scher Spectrograph (à vision directe) mit entsprechenden constanten Lichtquellen (Gaslicht etc.) benützt werden.

¹⁾ Die 20 Grade des kleinen Scheiner'schen Photometers gewähren leider nur einen geringen Spielraum in der Exposition; man muss durch längere Belichtung (Näherung der Normallichtquelle) sich helfen.

²⁾ S. Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», Bd. II, pag. 7; Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1894, pag. 23, 39 und 139.

³⁾ Über den bei derartigen exacten Versuchen einzuschlagenden Weg gibt zum Beispiel Abney's Abhandlung «Über orthochromatische Photographie und Farbensensitometer» Aufschluss (Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik», 1896, pag. 128).

Zur Charakteristik von farbenempfindlichen Platten des Handels ist die Erhöhung der Empfindlichkeit im weniger brechbaren Theile (Grün, Gelb, Roth) charakteristisch. Bei Anwendung gewisser Farbenfilter für Dreifarbendruck soll man die Sensitometrie hinter den betreffenden Filtern vornehmen (zum Beispiel mit constantem Gaslichte oder Amylacetatlichte und einem der gangbaren Sensitometer). Für andere Zwecke wird das Verhalten der Platten hinter Gelbscheiben zu prüfen sein.

Alle diese Versuche liefern aber nur relative Vergleichszahlen und kaum absolute Masszahlen.

Um aber auch hier Anhaltspunkte über die Qualität der Handelsproducte orthochromatischer Platten zu gewinnen, so kann man folgenden Vorgang einhalten:

1. Der Fabrikant hat auf den Schachteln seiner Trockenplatten anzugeben, für welche Farbe die Platten farbenempfindlich gemacht wurden (zum Beispiel für Gelbgrün), nebst Angabe des Sensibilisierungs-Maximums und Erstreckung des Sensibilisierungsbandes, bezogen auf Fraunhofer'sche Linien im Sonnenspectrum.

2. Solange es nicht möglich ist, spectralphotometrische oder sensitometrische Angaben in die praktische Photographie einzuführen, soll man vorläufig wenigstens ein Mass der Empfindlichkeit der Platten für die weniger brechbaren Lichtstrahlen, exclusive der Eigenempfindlichkeit (für Blau etc.) des Bromsilbers, suchen. Ein solches annäherndes Mass könnte gewonnen werden, wenn man Sensitometerproben mit Scheiner's Apparat vornimmt und die blauvioletten Strahlen durch Vorschalten von gelben Lichtfiltern ausschaltet. Als solche gelbe Lichtfilter schlage ich vor: eine Lösung von 1 Theil Kaliumbichromat in 1000 Theilen Wasser und eine zweite von 1 Theil des ersteren in 100 Theilen Wasser in einer 1 cm dicken Flüssigkeitsschicht. Der Einfluss der Glaswände der zur Aufnahme dieser Flüssigkeit bestimmten Glaswannen soll dadurch eliminiert werden, dass man eine Sensitometerprobe unter Vorschaltung der mit reinem Wasser gefüllten Wanne macht und die Sensitometerangabe hinter der gelben Flüssigkeit, abzüglich des Lichtverlustes beim Durchgang durch die mit Wasser gefüllte Wanne, in Rechnung setzt.

Durch die Angabe der Sensitometer-Empfindlichkeit bei freiem Kerzenlichte und hinter hell- und dunkelgelben Lichtfiltern wird die Beurtheilung der Qualität einer farbenempfindlichen Platte wesentlich gefördert. Für ganz genaue Angaben müssen die spectralphotometrischen Methoden zur Anwendung kommen und es wäre erwünscht, wenn in dieser Richtung von verschiedener Seite Experimente gemacht würden, um später zu einer allgemein giltigen Methode zu gelangen.

Discussion über diesen Vortrag.

(Sitzungsprotokoll s. «Photographische Correspondenz», 1898, pag. 478.)

Zu dem sehr beifällig aufgenommenen Vortrage ergreift Prof. Dr. H. W. Vogel (Berlin) das Wort und sagt, dass die von den Fabrikanten angegebenen Empfindlichkeitsgrade thatsächlich nicht nur sehr ungenaue seien, sondern dass solche in neuerer Zeit sogar ganz fehlen und dass es deshalb nur freudig zu begrüßen ist wenn die Gelegenheit nicht unbenützt gelassen werde, in dieser Richtung Wandel zu schaffen.

Er erwähnt, dass seine sensitometrischen Versuche (mit seinem Röhrenphotometer) stets mittelst des Magnesiumlichtes vorgenommen wurden und dass das erhaltene Licht sehr constant sei, wenn man Magnesiumband von bestimmter Form und und constantem Gewichte nehme. Für das Scheiner'sche Photometer sei es aber nicht gut anwendbar, weil es zu rasch verbrenne und die rotierende Scheiner'sche Scheibe eine gewisse Länge der Zeitdauer der Belichtung voraussetze, wenn constante Ergebnisse erzielt werden sollen. Vielleicht lasse sich aber der Magnesiumdraht entsprechend dünn und lang machen, was künftigen Versuchen vorbehalten sei. Vom Warnerke-Sensitometer habe er nie viel gehalten, Scheiner's Photometer sei entschieden besser. Zur Prüfung farbenempfindlicher Platten sei das Röhrenphotometer mit Magnesiumlicht in jenen Fällen sehr zu empfehlen, in welchen man wissen will, ob man Momentaufnahmen im Freien (ohne Gelbscheibe) mit farbenempfindlichen Platten machen könne und in dieser Richtung Vergleiche mit gewöhnlichen Platten gewünscht werden. Er dankt Prof. Eder für die in dieser wichtigen Sache gegebene Anregung und begrüsst die Aufnahme dieses Themas als eine rettende That.

Prof. Eder bemerkt, dass auch er in solchen Fällen Vogel's Photometer mit Magnesiumlicht (oder auch Tageslicht) sehr bewährt gefunden habe und zum Beispiel zur Prüfung der Gesammtempfindlichkeit von verschiedenartigen orthochromatischen Collodionemulsionen benützt habe. Vogel's Photometer ist sehr gut verwendbar und wird sicherlich neben Scheiner's Photometer häufig zu verwenden sein. Sein Antrag geht auch hauptsächlich dahin, dass die Sensitometerangaben aller dieser

Sensitometer auf Scheiner-Grade reducirt werden, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Es sei für den Handel mit Platten von höchster Wichtigkeit, eine einzige Art von Sensitometerzahlen anzugeben und eventuelle andere Zahlenbefunde darauf zu reducieren.

Dr. Miethe (Braunschweig) drückt gleichfalls seine Freude aus über das Aufgreifen dieses Gedankens und erklärt sich mit dem Principe des Sensitometers in der Form, wie dieselbe von Prof. Eder dem Congresse zur Annahme vorgeschlagen worden ist, vollständig einverstanden, da er die Verlässlichkeit des Scheiner'schen Sensitometers genau kenne. Er schlägt vor, dass sich die X. Section des Congresses jedoch nur auf die vorgeschlagenen Normalien zur sensitometrischen Prüfung von gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten beschränke; vorläufig möge man von der Aufstellung von Prüfungsnormalien für farbenempfindliche Platten absehen, denn es sei zweckdienlicher, sich auf die durch den Referenten klargelegten und acceptierten Principien für die Sensitometrie gewöhnlicher Platten zu beschränken; die Sensitometrie orthochromatischer Platten sei noch nicht so sichergestellt, dass man zu bindenden Beschlüssen schreiten könne.

In der gleichen Weise spricht sich auch Dr. Andresen (Berlin) für die Annahme des Scheiner'schen Sensitometers aus; er arbeitet schon lange mit demselben mit bestem Erfolge, aber auch das Warnerke-Sensitometer als Hilfsapparat (mit Scheiner's Benzinsampe) sei sehr verwendbar.

In der vom Vorsitzenden sodann vorgenommenen Abstimmung über den Antrag, betreffend die Annahme des Scheiner'schen Sensitometers mit Benützung der auf die Hefner-Altenack'sche Amylacetatlampe reducirtten Benzinsampe zur Ermittlung der Lichtempfindlichkeit von photographischen Bromsilbergelatineplatten, wurde derselbe im Sinne der Ausführungen des Referenten einstimmig zum Beschlusse erhoben.

Bezüglich der Sensitometrie farbenempfindlicher Platten schlug der Referent Prof. Eder vor, die Section möge es als wünschenswert für die Praxis erklären, dass diesbezüglich weitere Anhaltspunkte auf experimenteller Basis geschaffen werden, was die Zustimmung der Versammlung fand.

Bestimmung der Empfindlichkeit der Trockenplatten.

Von

J. M. Eder.

(Photographische Correspondenz, 1898, pag. 654.)

Die Bestimmung der Lichtempfindlichkeit der photographischen Platten oder «die Sensitometrie der Bromsilbertrockenplatten» ist durch die Einführung des Scheiner'schen Sensitometers zu einer ungemein sicheren gemacht. Das Scheiner'sche Sensitometer wurde von der X. Section des III. Congresses für angewandte Chemie nach meinem Referate einstimmig als Normalinstrument acceptiert und verdient wegen seiner Verlässlichkeit und Einfachheit der Handhabung die grösste Verbreitung. Es sollte in keiner Fabrik photographischer Trockenplatten fehlen, grössere Abschlüsse von Trockenplatten sollen von Consumenten und Händlern stets nur auf Grund präziser Sensitometerangaben abgeschlossen werden und der Amateur, welcher Momentphotographien herstellen will, wird sich viel Zeitverlust, Ärger und Misserfolg ersparen, wenn er die Angabe der Empfindlichkeitsgrade vor dem Ankaufe verlangt.

Die Empfindlichkeit einer Trockenplatte ist nicht allein massgebend für deren Güte, denn bekanntlich sind Extrarapidplatten häufig schleierig oder flau, so dass man für gewöhnlich lieber weniger empfindliche Platten benützt und sie etwas länger belichtet, um schöne Negative zu erhalten. Unter allen Umständen aber ist die Lichtempfindlichkeit von höchster Bedeutung für die Beurtheilung der Qualität einer Platte; erst auf Grund der Empfindlichkeitszahl kann man die relativ richtigen Expositionen finden und wenn diese letzteren eingehalten werden, kann man die Gradation einer Platte (ob weich oder hart arbeitend) beim praktischen Verarbeiten beurtheilen.

Deshalb muss immer wieder die Forderung aufgestellt werden, dass zunächst die Empfindlichkeit der Trockenplatten einen sicheren, ziffermässigen Ausdruck finde.

Diesen Anforderungen entspricht das Scheiner'sche Sensitometer unter allen ähnlichen Instrumenten am besten und deshalb muss man sich mit demselben näher vertraut machen.

Einem Beschlusse des Congresses zufolge wurde mit Recht hervorgehoben, dass die in Scheiner's Sensitometer enthaltene Benzinlampe nur als Vergleichslichteinheit zu dienen habe und dass die Reduction derselben auf die allgemein acceptierte photometrische Lichteinheit der Hefner-Alteneck'schen Amylacetatlampe vorzunehmen sei. Dadurch gewinnt die Verhältniszahl der Helligkeit der Hefner-Amylacetatkerze zur Scheiner'schen Benzinkerze besondere Bedeutung und ich stellte eine Versuchsreihe an, um dieselbe thunlichst genau zu ermitteln. Mit Rücksicht auf den Zweck der Lampen wäre ihre relative Wirksamkeit auf Bromsilbergelatine mit Hervorrufung zu ermitteln.

Es wurden zunächst die beiden im Besitze der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt befindlichen Scheiner'schen Sensitometer sammt Benzinlampe nach Potsdam zu Prof. Dr. Scheiner

gesendet, welcher die Güte hatte, dieselben mit den in seinem Besitze befindlichen Standards zu vergleichen. Als die Wiener Instrumente absolut gleich mit den Scheiner'schen gefunden wurden, unternahm ich den photographischen Vergleich der Helligkeit der Benzinkerzen mit einer sehr genau gearbeiteten Hefner-Amylacetlampe (von Schmidt & Haensch in Berlin), bei welcher die Bestimmung der Flammhöhe mittelst eines Visierfernrohres geschah. Beide Lichtquellen functionierten ganz correct. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass die Scheiner'sche Lampe etwas flüssiges Benzin (Petroleumbenzin) enthalten muss, wenn sie gleichmässig brennen soll; fehlt das flüssige Benzin und brennt die Kerze nur unter Verbrauch des im Schwamme aufgesogenen Benzins, so wird der Flammenkegel allmählich dunkler und verliert merklich an Helligkeit. Wird aber diese Vorsichtsmassregel beibehalten, so brennt die Scheiner'sche Benzinkerze absolut gleichmässig.

Meine sorgfältig angestellten Versuche ergaben, dass die Helligkeit (photographische Wirksamkeit) einer Scheiner-Benzinkerze im Mittel mehrerer Versuchsreihen $= 0.0740$ bis 0.0775 Hefner-Kerzen ist.

Daraus ergibt sich, dass im Mittel: 1 Scheiner-Benzinkerze $= \frac{1}{13.2}$ Hefner-Kerzen bei gleicher Belichtungsdauer (60 Sekunden) ist.

Mit Hilfe dieser Zahl lässt sich die entsprechende Wirkung einer Hefner'schen Kerze im Abstand von 1 m während der Dauer einer Secunde («Secunden-Meter-Kerzen») berechnen; man braucht nämlich nur die freien Kreisausschnitte der verschiedenen Felder an der rotierenden Scheibe des Sensitometers in Rechnung zu setzen. Es resultiert dann aus der Verhältniszahl 1 Scheiner-Benzinkerze $= \frac{1}{13.2}$ Hefner-Kerzen bei der Nummer 1 des Scheiner'schen Sensitometers bei der Normalexpositionszeit von 60 Sekunden eine Lichtwirkung von 1.263 Secunden-Meter-Kerzen.

Zur Orientierung sei erwähnt, dass nach meiner Erfahrung die Empfindlichkeitszahl von 10 Graden Scheiner den Bromsilbertrockenplatten von gewöhnlicher mittlerer Empfindlichkeit zukommt. Bei sogenannten Rapidplatten kann man die Empfindlichkeit von mindestens 13 Grad Scheiner verlangen, während die selten sich im Handel vorfindlichen wirklichen Extrarapidplatten die Empfindlichkeit von 16 bis 17 Grad Scheiner aufweisen.

Für den Handelsverkehr wird sich eine präzise, absolut genaue Angabe von Scheiner-Graden nicht verlangen lassen, weil verschiedene Beobachter etwas verschieden die letzte eben noch sichtbare Nummer schätzen und weil durch Lagern die Empfindlichkeit mit 1, höchstens 2 Grad Scheiner sich ändern kann. Es wird also in zweifelhaften Fällen eine Grenze von 1 bis 2 Grad Scheiner als zulässig zu erklären sein. Aber selbst wenn man diese Grenze als zulässig annimmt, so sind die mittelst Scheiner's Sensitometer gewonnenen Empfindlichkeitsangaben um Vieles genauer als alle bisher gebräuchlichen Sensitometerangaben und es ist die allgemeine Einführung des Scheiner'schen Sensitometers als ein wesentlicher Fortschritt für den Handel mit Trockenplatten und ihren Gebrauch zu bezeichnen.

Über Sensitometrie orthochromatischer Platten mittelst Scheiner's Sensitometer.

Von

J. M. Eder.

(Photographische Correspondenz, 1899, pag. 648.)

Gelegentlich des III. Congresses für angewandte Chemie 1898 (vergl. pag. 32 dieser Abhandlungen) schlug ich vor, die Sensitometrie orthochromatischer Platten bei Vorschaltung einer 1%igen Lösung von Kaliumbichromat (in 1 *cm* dicker Schichte) vor die Benzinkerze des Scheiner'schen Sensitometers vorzunehmen. Da dieses gelbe Lichtfilter alle blauvioletten Strahlen des Spectrums genügend scharf absorbiert, so kommt nur die Empfindlichkeit der Platte für den Bezirk des Sensibilisierungsbandes (welches zuvor spectrographisch in seiner Sensibilisierungscurve festgelegt werden muss) exclusive der Eigenempfindlichkeit des reinen Bromsilbers zum Ausdrucke. Eine Probe ohne Gelbfilter gibt die Gesamttempfindlichkeit der Platte für die Sensibilisierungsstelle und inclusive der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blauviolett.

Dabei ist vorausgesetzt, dass man den Lichtverlust ziffernmässig kennt, welchen das Lampenlicht beim Durchgang durch die gelbe Chromatlösung (gesamter Lichtverlust durch Reflexion und Absorption) erleidet. Diese Grösse ermittelte ich mittelst eines kleinen Gitterspectrographen, welcher das Spectrum erster Ordnung von Roth bis Ende des Violett auf eine 30 *cm* lange Platte entwarf. Es wurde auf eine Gas-Argandflamme (sog. «Siemens'scher Präcisionsbrenner») eingestellt und farbenempfindliche Platten sowohl mit als ohne gelbes Lichtfilter in Intervallen von 1 bis 10 Minuten belichtet, zugleich entwickelt, im Mikrophotometer die Stellen der Maximalwirkung der einzelnen Streifen gemessen, ebenso die Nachbarstellen von 30 zu 30 Angström'schen Einheiten und dann die Expositionszeiten gesucht, welche gleichen Lichteffecten entsprachen. Die Versuche ergaben für eine Steinheil'sche planparallele Wanne mit 4 *mm* dicken weissen Spiegelscheiben und 1 *cm* Kaliumbichromatlösung (1:100) für Benzin- oder Gaslicht in der Region von Orangeroth bis Grün eine mittlere Schwächung des einfallenden Lichtes beim Durchgange zufolge einer Versuchsreihe von 1 auf 0·82, zufolge einer zweiten Reihe eine Schwächung von 1 auf 0·76, also im Mittel durchschnittlich von 1 auf 0·79.

Diese Zahl ergibt die Correction, um welche man die Sensitometeranzeige hinter demselben Filter erhöhen muss, um sie auf frei einfallendes ungeschwächtes Licht zu beziehen.

Da beim Scheiner'schen Sensitometer eine Nummer zu der nächsten im Lichtintensitätsverhältnisse 0·78 zu 1 steigt, so nähert sich die Correctur innerhalb der Beobachtungsfehler sehr 1° Scheiner. Die Correctur erfolgt also mit genügender Genauigkeit, wenn man die Sensitometeranzeige einer orthochromatischen Platte hinter dem genannten Gelbfilter im Scheiner'schen Sensitometer ermittelt und

die abgelesene Zahl um 1^0 Scheiner erhöht. Das Resultat entspricht dem Schwellenwerte der Farbenempfindlichkeit in der Region der Sensibilisierung; auch die charakteristischen Schwärzungscurven für Grün, Gelb und Orangeroth können auf diese Weise construiert werden.

Um die Beurtheilung der Art und Genauigkeit dieser Messungen der Schwächung des Lampenlichtes durch die Bichromatlösung zu ermöglichen, theile ich die Messungen des Lichtverlustes einer kleinen Zone von der Wellenlänge $\lambda = 5660$ bis 5570 mit, wozu eine Erythrosinplatte benützt wurde; sie hatte das Maximum der Sensibilisierung gegen Lampenlicht bei $\lambda = 5600$.

Belichtungs- zeit Minuten	Aufnahmen im kleinen Gitterspectrographen (Gaslicht)							
	mit 1 cm dicker Kaliumbichromat- lösung (1 : 100)				ohne Lichtfilter			
	Schwärzung für die Wellenlänge				Schwärzung für die Wellenlänge			
	5660	5630	5600	5570	5660	5630	5600	5570
1	0.71	0.72	0.72	0.69	0.73	0.77	0.80	0.79
2	0.88	0.90	0.89	0.87	0.95	1.00	1.01	1.00
3	1.03	1.05	1.06	1.05	1.10	1.15	1.20	1.20
4	1.12	1.15	1.19	1.12	1.26	1.31	1.29	1.30
5	1.21	1.22	1.30	1.20	1.30	1.42	1.43	1.41
6	1.30	1.30	1.35	1.25	1.37	1.50	1.52	1.49
7	1.37	1.40	1.43	1.29	1.45	1.55	1.62	1.56
8	1.50	1.50	1.54	1.37	1.54	1.65	1.79	1.73
9	1.55	1.55	1.60	1.41	1.63	1.69	1.90	1.79
10	1.61	1.67	1.67	1.54	1.67	2.83	1.92	1.85

Ist die Correctionszahl von 1^0 Scheiner für den durchschnittlichen Lichtverlust durch Vorschalten der Bichromat-Wanne gegeben, so kann man mit genügender Genauigkeit die Differenz der Gesamtempfindlichkeit einer orthochromatischen Platte (wir wollen sie A nennen) zwischen der Empfindlichkeit derselben Platten mit vorgeschaltetem Lichtschirme (a) (ferner vielleicht mit der Empfindlichkeit hinter Blauscheiben etc.) ermitteln.

Bei einer gewöhnlichen Platte wird $a = 0$ sein, das heisst, die Gesamtempfindlichkeit ist auf Rechnung des blauen Spectralbezirkes zu setzen.

Bei einer guten orthochromatischen Platte wird a eine ansehnliche Grösse erreichen; je mehr die Sensitometerzahl für gelbe Lichtfilter (a) sich der Sensitometerzahl für die Gesamtempfindlichkeit (A) nähert, desto mehr dominiert die Farbenempfindlichkeit im Hellgrün bis Orange¹⁾.

Gute orthochromatische Platten sind zum Beispiel Erythrosin-Bromsilbergelatineplatten, welche als orthochromatische Platten im Handel leicht zu beziehen sind.

Sie zeigen eine Gesamtempfindlichkeit beim Benzinlichte von $A = 15^0$ (bis 16^0) des Scheiner'schen Sensitometers, hinter dem Bichromatfilter direct beobachtet 11^0 (bis 12^0) Scheiner, somit nach Vornahme der Correctur durch Addieren von 1^0 Scheiner die Gelbgrünempfindlichkeit $a = 12^0$ (bis 13^0) Scheiner.

¹⁾ Die Lage des Sensibilisierungsbandes ist natürlich im Spectrographen genau zu ermitteln und wird als bekannt vorausgesetzt.

Die Differenz von $A-a$ ist somit bei dieser Sorte von orthochromatischen Platten $= 3^0$ Scheiner¹⁾. Bei einer anderen Sorte von Erythrosinplatten fand ich $A-a$ sogar $= 2^0$ Scheiner.

Dieser Zahlenwert entspricht einer guten «orthochromatischen» Wirkung der Platten, jedoch ist bei solchen Platten die Gelbgrünempfindlichkeit noch immer nicht hoch genug, um farbentonrichtige Aufnahmen bei Tageslicht ohne Gelbscheibe machen zu können. Dadurch ist ein Mass gegeben, wie man farbenempfindliche Platten und deren Sensibilisatoren mittelst der von mir vorgeschlagenen Methode beurtheilen kann.

¹⁾ Diese Scheiner'schen Sensitometergrade sind mit Hilfe der von mir ermittelten und bereits im vorigen Jahre publizierten Tabelle leicht auf Secunden-Meter-Kerzen zu reducieren.

Zusammenhang von Orthochromasie und charakteristischer Curve photographischer Platten. Sensitometrie orthochromatischer Schichten.

Von

J. M. Eder.

(Photographische Correspondenz, 1899, pag. 535 und 713.)

Es ist durch zahlreiche Untersuchungen über die Wirkung von Farbensensibilisatoren auf Bromsilberplatten festgestellt, dass manche Farbstoffe im Spectrographen deutliche, namhafte Sensibilisierungsmaxima im Roth, Gelb oder Grün aufweisen und trotzdem in der angewandten orthochromatischen Photographie entschieden schlechter als andere Sensibilisatoren wirken, weil die Negative mangelhaft in der Gradation sind.

Ebenso zeigen nicht selten Farbstoffgemische (zum Beispiel Gelbgrün- und Orange-Sensibilisatoren) im Spectrographen sehr schön geschlossene Sensibilisierungsbänder im weniger brechbaren Theile des Spectrums, ohne dass in der Praxis der Reproduction von Ölgemälden etc. richtige Wiedergaben des Farbentonwertes zu erzielen wären. Es muss also bei theoretischen Untersuchungen über Orthochromasie ein neues Beobachtungselement eingeführt werden, damit dieselben mit der Praxis in Einklang gebracht werden. Dieses besteht darin, dass man die Empfindlichkeit der sensibilisierten Stelle nicht nur im Spectrographen, sondern auch sensitometrisch prüft und nach der Art des Sensibilisators die «charakteristische Curve» für Roth, Gelb etc. bestimmt, das heisst, die spectralanalytisch festgestellte Sensibilisierungszone auch bezüglich ihrer Gradation (ihres Schwärzungszuwachses) bei steigender Belichtung prüft.

Jene orthochromatischen Platten (zum Beispiel gelbempfindliche), welche in der Region ihrer Farbensensibilisierung (zum Beispiel im gelben Lichte) bei zunehmender Lichtintensität eine Schwärzungszunahme beim Entwickeln erfahren, welche annähernd proportional der Schwärzungszunahme des reinen Bromsilbers unter dem Einflusse von weissem (oder besser: blauviolettem Lichte ist, wird correcte Negative liefern. Die charakteristische Curve einer orthochromatischen Platte muss unter dem Einflusse von farbigem Lichte, welches ihrem optischen Sensibilisierungsbande entspricht, eine «charakteristische Curve» der Schwärzung im Entwickler liefern, welche annähernd parallel der «charakteristischen Curve» derselben Platte hinter blauem Glase verläuft.

Es gibt viele Farbensensibilisatoren, welche dem Bromsilber wohl relativ hohe Empfindlichkeit, zum Beispiel für Orange ertheilen, ohne dass die orangerothern Strahlen bei fortgesetzter Einwirkung

die nöthige Schwärzung im Entwickler veranlassen. Die Schwärzung (Logarithmus der Undurchlässigkeit der Schicht gegen Licht) erreicht kaum die Zahl 1, während die blauen Strahlen schon längst das Maximum der Dichte gegeben haben, welche bei gewöhnlichen Negativen mindestens 2 (bei contrastreichen 2·5, bei höchster Deckung 3) haben soll. Dieses Zurückbleiben der Wirkung der Strahlen vom rothen Ende des Spectrums bei verlängerter Belichtung beeinflusst die Wiedergabe des richtigen Farbenwertes in variabler Weise und die Orthochromasie wird völlig in Unordnung gebracht, so dass der photographische Operateur die Orientierung verliert.

Für die Zwecke der Praxis braucht die Ermittlung der charakteristischen Curve nicht im Spectralapparat zu Ende geführt zu werden. Es genügt die Festlegung des Sensibilisierungsmaximums und des beiläufigen Grades der Empfindlichkeit im Spectrographen. Dann kann mit dem Scheiner'schen Sensitometer weiter gearbeitet werden. Man bringt vor der Lichtquelle desselben eine Glaswanne mit Kaliumbichromat als Lichtfilter an¹⁾ und exponiert entsprechend lange. Ist die normale Belichtungszeit bei freier Lichtquelle in Scheiner's Sensitometer = 1 Minute, so muss man hinter dem gelben Lichtfilter um so viel länger exponieren, als dem Lichtverluste im Lichtfilter entspricht. Man erhält dann (im Sinne meines Vorschlages beim Congresse für angewandte Chemie 1897, vergl. pag. 32 dieser Abhandlungen) nicht nur die Empfindlichkeitsangabe gegen weniger brechbares Licht, sondern kann auch die charakteristische Curve construieren; diese soll, wie erwähnt, bei photographisch gut brauchbaren Sensibilisatoren annähernd parallel der Curve für Bromsilber gegen weisses Licht sein. Gemenge von Farbstoffen, welche als Sensibilisatoren gut wirken sollen (zum Beispiel bei panchromatischen Platten), müssen (abgesehen von ihrer spectrographischen Eignung) annähernd parallel charakteristische Curven für die einzelnen Zonen ihrer eigenthümlichen Farbenempfindlichkeit geben, sonst ist die Erzielung praktisch gut entsprechender Orthochromasie kaum möglich oder zum mindesten der Spielraum der Belichtungszeit enorm klein und ungünstig.

Die Anwendung dieser theoretischen Anforderungen auf die Praxis der Herstellung von Negativen hinter rothen, grünen und blauen Lichtfiltern für Dreifarbendruck ergibt sich von selbst.

Die Prüfungsmethode von orthochromatischen Platten durch Sensitometrie mit und ohne gelbes Flüssigkeitsfilter habe ich weiter studiert und bin zu dem Ergebnisse gekommen, dass 4⁰/₁₀ ige Lösungen von Kaliummonochromat in 1 cm dicker Schicht besser sich eignen als Bichromatlösungen, ohne dass das auf pag. 41 dieser Abhandlungen beschriebene Verfahren dadurch eine weitere Änderung erleiden würde.

Man beachte, dass die zur Auslösung des photochemischen Processes erforderliche Anfangswirkung bei verschiedenen Sensibilisatoren schwankt. Es gibt Farbensensibilisatoren, welche bei grosser Lichtintensität sehr grosse relative Empfindlichkeit aufweisen, bei schwachem Lichte aber ganz versagen und solche, welche auch in letzterem Falle bei verlängerter Belichtung gute Negative geben, was der günstigere Fall ist. Ausführlicheres über diese und verwandte Themata sind in meiner später folgenden Abhandlung: «System der Sensitometrie photographischer Platten» enthalten.

¹⁾ Der Lichteinfluss, welcher durch Vorschalten des Lichtfilters entsteht, muss im Spectrographen eruiert werden. Man exponiert zunächst auf eine constante Lichtquelle (Gasflamme etc.), bringt dann dieselbe Lichtquelle vor den Spalt des Spectrographen und exponiert mehrere Streifen der orthochromatischen Platte verschieden lange und entwickelt alle diese Versuchsplatten gleichzeitig. Jene Belichtungszeiten, welche gleiche Schwärzung der Platte im Entwickler verursachen, kann man als Masstab für den Lichtverlust beim Durchgang durch das Lichtfilter annehmen, ohne einen für die Praxis bemerklichen Fehler zu machen.

Die Reduction der Scheiner'schen Benzinlampe auf die Hefner-Lampe.

Von

J. M. Eder.

(Photographische Correspondenz, 1899, pag. 714.)

Die Reduction der beim Scheiner-Sensitometer benützten Benzinlampe auf Normalkerzen (Hefner-Amylacetat-Lampe) ist für sensitometrische Zwecke wünschenswert und wurde deshalb von mir bereits früher vorgenommen (vergl. pag. 32 dieser Abhandlungen).

Seinerzeit hatte ich angegeben, dass ich Petroleumbenzin nahm (vergl. pag. 39 dieser Abhandlungen), was ja auch Prof. Scheiner für sein Sensitometer verlangte, indem er ausdrücklich «gewöhnliches Benzin» vorschreibt.

Nun ist allerorts im Sinne der üblichen technologischen Bezeichnung gewöhnliches «Benzin» so viel wie Petroleumbenzin, welches ja auch Prof. Leonh. Weber für sein Photometer (von Schmidt und Hänsch) benützt und in der Photometrie als Vergleichsflamme eingebürgert ist. Ich arbeitete also mit Petroleumbenzin (mitunter auch Ligroin genannt).

Dr. Precht nimmt aber bei einer von ihm kürzlich angestellten Vergleichung der Scheiner-Benzinlampe mit der Hefner-Amylacetatlampe, wie er ausdrücklich angibt, Steinkohlenbenzin von specifischem Gewichte 0.700 bei 21° C.; mit dieser Angabe soll wohl die Qualität des benützten Benzins charakterisiert werden. Hierzu möchte ich bemerken, dass es Steinkohlenbenzin von specifischem Gewichte 0.700, das überdies in der Benzinlampe gut brennen soll, nicht gibt. Es war also das Brennmaterial, welches Dr. Precht verwendete, kein Steinkohlenbenzin, oder, wenn es ein solches war (?), so hatte es nicht das specifische Gewicht 0.700.

Ich selbst hatte für meine eigenen, oben citierten Experimente behufs Reduction der Scheiner-Benzinlampe auf Hefner-Einheiten ein Petroleumbenzin von specifischem Gewichte 0.704 bei 15° C. benützt und da meine damals aufgestellten Helligkeitszahlen sehr annähernd dieselbe Grösse haben, wie die später von Dr. Precht mitgetheilten Helligkeitsbefunde an seiner Lampe, so kann wohl angenommen werden, dass hier eine Verwechslung des Petroleumbenzins mit Steinkohlenbenzin von Seite des Dr. Precht vorliegt und derselbe in der That mit Petroleumbenzin gearbeitet habe.

Man bezeichnet im Handelsverkehre mit dem Sammelnamen «Benzin» verschiedene leichtflüssige Producte der Destillation von Rohpetroleum, welche durch ihr specifisches Gewicht verschieden sind; zum Beispiel gibt es Benzinsorten von specifischem Gewichte 0.650, 0.680, 0.700 etc.

Unter den Benzinen von 0.680 aufwärts bestehen aber bei gleichem specifischen Gewichte noch wesentliche Unterschiede zwischen den Siedegrenzen¹⁾, zum Beispiel fand ich am Wiener Markte zwei Benzinsorten von specifischem Gewichte 0.705 bei 15° C (von der Fabrik mit 0.700 bezeichnet) vor, wovon die eine zwischen 60 bis 100° C. überdestillierte (die Hauptfraction bei der fractionierten Destillation gieng zwischen 70° und 80° C. über), während die andere Sorte von demselben specifischem Gewichte beiläufig zwischen 45° bis 110° C. übergieng (Hauptfraction bei 50° bis 70° C., weniger zwischen 70 bis 80° C. und mehr zwischen 90 bis 110° C.). Letztere Sorte ist besonders für Benzin-Motore in Verwendung, die erstere mehr für Ligroinlampen, weshalb ich dieses Benzin auch für meine sensitometrischen Versuche (vergl. pag. 32 dieser Abhandlungen) benützt hatte.

Die Vergleichung mit der Amylacetatlampe hatte ich (wie ja einwandfrei ist) durch Belichten einer Bromsilbergelatineplatte bei variablem Lichtabstande und gleich langer Expositionszeit (bis zur Erzielung desselben photographischen Effectes) vorgenommen.

Es schien mir nun von Wichtigkeit, ob die Qualität der Benzinsorte auf den von mir ermittelten Wert: 1 Scheiner-Lampe = 0.076 Hefner-Einheiten starken Einfluss nimmt oder nicht. Meine Versuche ergaben folgende Resultate: Wird die Helligkeit der Scheiner-Lampe mit Benzin von specifischem Gewichte 0.704 (Siedepunkt 60 bis 100° C.) = 1 gesetzt (entsprechend meiner älteren Versuchsreihe), so lieferte mir Benzin von demselben specifischen Gewichte (Siedepunkt 48 bis 110° C.) die chemische Helligkeit = 1.04.

Ferner zog ich ein Ligroin von specifischem Gewichte 0.730 bei 15° C. (welches mitunter auch unter dem Namen «Benzin» verkauft wird) zum Vergleiche heran. Es gab eine etwas heller leuchtende Flamme, welche die chemische Helligkeit = 1.15, bezogen auf obige Scheiner-Lampe, hatte.

Trotzdem dieses Ligroin (Benzin, specifisches Gewicht 0.730) merklich helleres Licht liefert als das von mir ursprünglich für die Scheiner-Lampe verwendete Benzin (specifisches Gewicht annähernd 0.700), so ist der Fehler selbst in diesem extremen Falle für die photographische Praxis der Sensitometrie nicht sehr störend; die Differenz bei Sensitometeranzeigen im Scheiner-Sensitometer beträgt in diesem Falle nur ungefähr $\frac{1}{2}$ Grad Scheiner. Hält man bei der Wahl der Benzinsorten (welche mir zur Verfügung standen) das specifische Gewicht 0.700 ein, so wird der Fehler noch kleiner, nämlich $\frac{1}{7}$ Grad des Scheiner-Sensitometers, das ist ein in der praktischen Sensitometrie photographischer Platten kaum messbarer Betrag.

Man kann also für die praktische Sensitometrie unbesorgt die Scheiner'sche Benzinlampe beibehalten.

Übrigens «hat die Benzinlampe nur als Vergleichseinheit zu dienen» und die Reduction auf die Amylacetatlampe ist für Messungen, welche besonders hohe Genauigkeit beanspruchen, für jede Benzinsorte von Fall zu Fall vorzunehmen.

¹⁾ Es werden zum Beispiel ganz leichte und ziemlich schwere Benzinsorten gemischt, welche dann die Dichte von mittlerem Benzin geben.

System der Sensitometrie photographischer Platten (I. Abtheilung).

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 9. November 1899).

Die Lichtmenge, welche nothwendig ist, um einen eben bemerklichen photographischen Effect (zum Beispiel erste Spur der Schwärzung einer Bromsilberplatte im Entwickler) hervorzurufen, nennt man den Schwellenwert einer photographischen Platte. Die Höhe des Schwellenwertes des zur photographischen Bilderzeugung nöthigen Lichtreizes für Bromsilbergelatineplatten lässt sich am besten in Secunden-Meter-Kerzen ausdrücken. Diese Grösse liegt knapp über der oberen Grenze der zulässigen «Vorbelichtung» einer photographischen Platte, welche man vornehmen kann, ohne eine Bildspur («Belichtungs-Schleier») zu erzielen¹⁾.

Wenn auch dieser Schwellenwert keine ganz constante Grösse ist (s. unten bei «Abweichungen von der Reciprocitätsregel» und «Effect von intermittierender Beleuchtung»), so charakterisiert er doch in gewissen Grenzen die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten. Während langer Zeit war die Messung der Lichtempfindlichkeit photographischer Präparate (die sogenannte Sensitometrie) nur auf der Bestimmung dieses Schwellenwertes des zur photographischen Bilderzeugung eben zureichenden Lichtreizes basiert und dieser Vorgang entspricht auch zunächst den Bedürfnissen der praktischen Photographie. In neuerer Zeit wurden die Methoden der Sensitometrie wesentlich weiter ausgedehnt und bedürfen besserer Beobachtungsmittel, auf welche hier näher eingegangen werden soll.

Im allgemeinen nimmt man an, dass innerhalb weiter Grenzen den gleichen Producten aus Lichtintensität (J) und Belichtungszeit (t) dieselben photographischen Wirkungen entsprechen (Bunsen-Roscoe-Gesetz²⁾), auch photographische Reciprocitätsregel genannt).

Nach dieser Regel, welche bekanntlich beschränkte Wirksamkeit hat, muss bei photographischen Processen umso kürzer belichtet werden, je grösser die Lichtintensität ist und in der That wird dieser Vorgang in der Praxis gewöhnlich eingehalten.

¹⁾ Da das Belichten einer Platte bis zum Vorbelichtungsmaximum mitunter ihre Empfindlichkeit günstig (wenn auch nur beschränkt und nicht in hohem Grade) beeinflusst (Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., I. Bd., Abth. 1, pag. 313), so ist die Kenntnis dieses Schwellenwertes auch in dieser Richtung erwünscht. — Über den Einfluss der Vorbelichtung auf die «Photographische Photometrie der Gestirne» s. Schwarzschild (Publicationen der Kuffner'schen Sternwarte in Wien, 1900, C., pag. 35).

²⁾ «Pogg. Annalen», 1862, Bd. CVII, pag. 529.

Das Product $J.t$ gibt die auf die Flächeneinheit einfallende Lichtmenge, welche bei photographischen Processen in Betracht kommt.

Die Lichtempfindlichkeit von photographischen Platten wird entsprechend diesen einfachen Voraussetzungen umgekehrt proportional der bis zur Erreichung des ersten (schwächsten) Lichteindrucks erforderlichen Lichtmenge.

Bei der Bestimmung der Lichtempfindlichkeit (Sensitometrie) von Bromsilbergelatineplatten mit Hervorrufung kommt ihre Schwärzung im Entwickler in Betracht. Die Schwärzung photographischer Bromsilberplatten hängt ab:

1. von der Intensität und Wellenlänge des einwirkenden Lichtes;
2. von der Belichtungsdauer;
3. von der Lichtempfindlichkeit der Platte und der Dicke der sensiblen Schichte¹⁾;
4. von der Art (chemischen Zusammensetzung²⁾, Zeitdauer, Temperatur etc.) der Entwicklung.

Die sensitometrischen Methoden sind für die Beurtheilung der Lichtempfindlichkeit der photographischen Platten wichtig, und zwar sowohl aus wissenschaftlichen Gründen, als auch bezüglich ihres Handelswertes. Jedoch kommt bei Beurtheilung der Eignung photographischer Platten nicht nur die Lichtempfindlichkeit allein, sondern auch ihre Fähigkeit, die Abstufung von Licht und Schatten (sogenannte Gradation) annähernd richtig wiederzugeben, in Betracht, ferner die sogenannte Schleierbildung etc.

Dieselben Methoden, welche zur Sensitometrie photographischer Platten dienen, können auch zur photometrischen Bestimmung der Helligkeit zweier Lichtquellen benützt werden. Man nimmt an, dass Lichtquellen in jenem Falle als photographisch gleich hell zu bezeichnen sind, wenn sie auf denselben photographischen Platten in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Umständen gleiche Schwärzungen erzeugen.

Für die Durchführung sensitometrischer Untersuchungen ist in erster Linie die Wahl einer constanten Normallichtquelle nothwendig. Auch wurde auf Grund meines Referates am III. Internationalen Congress für angewandte Chemie 1898³⁾ für die Verwendung der Normallichtquelle das Princip acceptiert: «Die Strahlen der Normallichtquelle sollen direct auf die photographische Schicht wirken, ohne dass absorbierende oder reflectierende Schichten eingeschaltet werden»⁴⁾.

Als Normallichtquelle ist für die Zwecke der praktischen Sensitometer photographischer Schichten die Hefner'sche Amylacetatlampe sowohl vom Pariser «Congrès de Photographie», 1889⁵⁾, als auch vom genannten Congress für angewandte Chemie in Wien 1898 angenommen worden⁶⁾. Man blendet die Flamme der Hefner-Lampe für Zwecke der Sensitometrie von Bromsilbergelatineplatten mitunter durch vorgeschaltete Schlitzblenden ab, einerseits um die Helligkeit der Flamme zu verringern, andererseits um grössere Constanz zu erzielen und berechnet die Helligkeit der geblendeten Flamme auf die

¹⁾ Vergl.: «Über den Einfluss der Dicke der photographischen Emulsionsschichte»; Baylay (Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1895, pag. 408) und Abney (Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1900, pag. 302).

²⁾ Die chemische Zusammensetzung und die damit innig verbundene entwickelnde Kraft des Entwicklers übt einen entscheidenden Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten. Es sei besonders hervorgehoben, dass die verschiedenen photographischen Entwickler keineswegs die gleiche entwickelnde Kraft besitzen, wie J. Precht irrthümlich angab. («Photographische Correspondenz», 1899, pag. 22), sondern vielmehr unter sich verschieden sind, wie M. Andresen («Photographische Correspondenz», 1899, pag. 208) bewies. Die im Handel sich vorfindenden Entwicklerpräparate zeigen allerdings in der Regel nur mässige Unterschiede in ihrer Wirksamkeit.

³⁾ Vergl. pag. 32 dieser Abhandlungen; Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 37.

⁴⁾ Es sind also bei der Construction von Normal-Sensitometern sogenannte Scalenphotometer mit staffelförmig geschichteten transparenten Papierschichten etc. nicht zulässig.

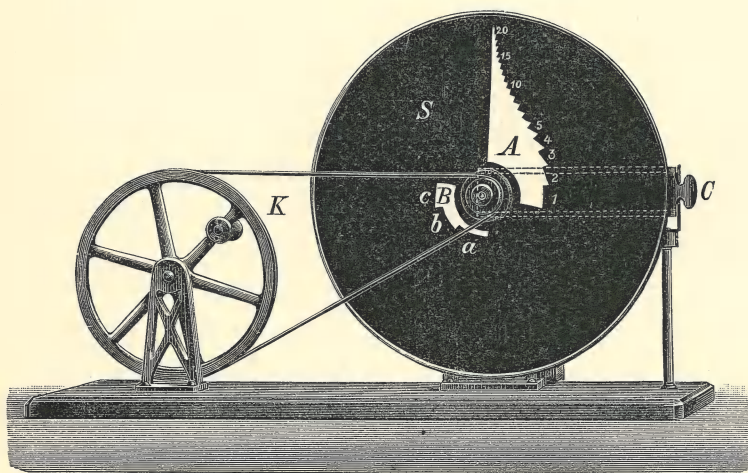
⁵⁾ Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., 1892, Bd. I, Abth. 1, pag. 355.

⁶⁾ Vergl. pag. 32 dieser Abhandlungen; Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 37.

Hefner'sche Originallampe. Oder man benützt eine Benzinkerze¹⁾ mit einem seitlich ausgeschnittenen Glaszylinder, welche Flamme ruhiger brennt und sich spectroscopisch sehr ähnlich der Amylacetatflamme verhält und deshalb leicht auf diese letztere Normalflamme reduciert werden kann²⁾. Beide Arten von Normalflammen sind leider viel ärmer an Blauviolett als das diffuse Tageslicht, was Störungen verursachen kann, wenn man aus der bei Benzinlicht gefundenen Empfindlichkeit photographischer Platten unmittelbar auf ihr Verhalten gegen Tageslicht Schlüsse ziehen will.

Trotzdem ist die Benzin-, sowie Amylacetatflamme zur Prüfung der Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine, sowie Jodbromgelatine-Platten sehr geeignet. Sie liefern völlig constante, unter sich sehr gut vergleichbare und für die Expositionszeit der praktischen Photographie völlig befriedigende Resultate, indem meine experimentellen Untersuchungen ergaben, dass die relative Empfindlichkeit bei gewöhnlichen Bromsilberplatten für Amylacetat- und Tageslicht parallel läuft. Orthochromatische Platten geben aber abweichende Resultate³⁾ und bei der Photometrie von Lichtquellen mit stark abweichender spectraler Zusammensetzung, wie auch bei Sternphotographien scheinen sich Abweichungen geltend zu

Fig. 5.



machen. Bei sensitometrischen Versuchen muss eine Scala von regelmässig und in genau bekannter Progression ansteigenden Lichtmengen auf die photographische Schichte einwirken. Als besonders bequem erweisen sich die bei optisch-photometrischen Untersuchungen schon lange mit Erfolg angewandten rotierenden Scheiben mit Ausschnitten und als beste Variante dieses Sensitometerprincipes erscheint das Scheiner'sche Sensitometer (ausgeführt vom Mechaniker Toepfer in Potsdam). Über dieses Instrument habe ich bereits früher ausführlich berichtet und einige

kleine Abänderungen, welche Scheiner acceptierte, daran angebracht⁴⁾. Scheiner's Universalsensitometer besteht aus einer rotierenden Scheibe (S) mit dem Ausschnitte a (Fig. 5); sie wird durch ein kleines Kurbelrad (K) mit Schnurlauf durch Handbetrieb in Rotation versetzt (ein- bis zweimalige Kurbeldrehung pro 1 Secunde bewirkt Rotation der Scheibe 400 bis 800 mal⁵⁾ pro 1 Minute). Hinter der Scheibe ist die Cassette C mit der photographischen Platte angebracht.

Die Belichtung erfolgt also intermittierend. Als Normallicht dient eine Benzinkerze; es wird die Flamme durch eine 1 mm breite horizontale Spaltblende abgeblendet und die Flammenhöhe durch einen Metallring markiert. Ein rother Glaszylinder schliesst die Flamme ein und lässt nur vorne durch eine runde Öffnung das Licht frei auf die Sensitometerscheibe fallen; diese Lichtquelle wird gegenüber der Mitte der photo-

¹⁾ Das ist eine mit Petroleumbenzin gespeiste und mit einem runden, verstellbaren Baumwolldochte versehene Lampe mit regulierbarer Flammenhöhe. Man beachte, dass etwas flüssiges Benzin in dem mit einem Schwamme gefüllten Lampenkörper vorhanden sein muss, wenn die Flamme mit constanter Helligkeit brennen soll.

²⁾ Die Benzinkerze wird von Weber, sowie Scheiner und Anderen als Vergleichsflamme für photometrische Zwecke benützt.

³⁾ Zuerst erwähnt von Eder, diese Abhandlungen, I. Theil, pag. 52.

⁴⁾ Beseitigung von allen vorgeschalteten durchsichtigen Medien; genaue Abstufung der aneinander stossenden, gleichmässig beleuchteten Felder an Stelle der continuierlich abgestuften Scala.

⁵⁾ Die Anzahl der Umdrehungen beeinflusst innerhalb dieser Grenzen das Resultat keineswegs (Scheiner).

graphischen Platte (Mitte der Scala) aufgestellt. Für unsere Zwecke ist der gezähnte Ausschnitt der Scheibe empfehlenswert.

Bei Scheiner's Universalsensitometer kommen Intensitätsunterschiede $= 1:1.27$ zur Wahrnehmung und zwar beim grossen Modell innerhalb der Grenze von 1 bis 200. Der Ausschnitt bei Nr. 1 bei Scheiner's Sensitometer hat 100° Winkelöffnung; den grösseren Ausschnitten entsprechen die Nummern *a, b, c*, den kleineren die Nummern 1 bis 20, welche letztere, an der Peripherie der Scheibe liegend, am wenigsten Licht empfängt.

Fig. 5 zeigt die auf meinen Vorschlag angebrachte neue Form der Scheibe mit eckigen Ausschnitten.

Die Scalenfelder der entwickelten Platte stossen unmittelbar aneinander (Fig. 3). Durch diese Anordnung kann man ungemein deutlich erkennen, bei welcher Intensität des einwirkenden Lichtes die einzelnen Felder sich noch unterscheiden, respective ohne dass die Dichtigkeitsdifferenz verwischt erscheint. Jene Phasen der Über- und Unterexposition, in welchen die zu prüfende Bromsilberplatte keine Trennung der benachbarten Felder erkennen lässt, sind für die Charakteristik der Platte und die Ermittlungsperiode der correcten Expositionszeit von Wichtigkeit.

Daneben befinden sich aber in der Sensitometercassette auch in Blech geschnittene Ziffern und Streifen, welche die Controlle erleichtern, bis zu welchem Sensitometerfelde die schwächste Lichtwirkung sich erstreckte. Eine zweite Cassette enthält schmale gitterförmige Einlagen, um die Felder zu trennen, was bei der Ablesung der schwächsten sichtbaren Nummern die Beobachtung erleichtert (Fig. 4).

Die Distanz der Benzinlampe (mit Cylinder und Blende) von der rotierenden Scheibe $= 1\text{ m}$, die Anzahl der Umdrehungen der letzteren 400 bis 800 pro Minute, die Belichtungsdauer $= 1$ Minute.

Die Reduction der Scheiner'schen Benzinlampe auf die Hefner'sche Amylacetatlampe hatte ich bereits vor einem Jahre vorgenommen¹⁾ und zwar durch Ermittlung des Lichtabstandes beider Lichtquellen, welche bei gleicher Belichtungsdauer den gleichen photographischen Effect ergeben. Die damaligen Befunde habe ich neuerdings revidiert und dieselben Werte gefunden. Es ergab sich nämlich die chemische Helligkeit (für Bromsilbergelatine) der abgeblendeten Scheiner'schen Benzinlampe $= 0.076$ ($= 1/13.2$) per Hefner'schen Amylacetatlampe, wobei die erstere mit Petroleumbenzin des Handels²⁾ vom specifischen Gewichte 0.704 bei 15° C. mit einer Siedegrenze von 60 bis 100° C. benützt wurde³⁾. Mittelst dieser Zahlen ist eine Reduction dieser Werte und Umrechnung der Wirkung auf «Secunden-Meter-Kerzen» leicht möglich.

Aus der Verhältniszahl 1 Scheiner'sche Benzinkerze $= 1/13.2$ Hefner-Kerzen resultiert für die erste Nummer des Scheiner'schen Sensitometers bei der Normalexpositionszeit von 60 Secunden eine Lichtwirkung von 1.263 Secunden-Meter-Kerzen. Zur Bestimmung des Schwellenwertes oder der Empfindlichkeitszahl werden die entwickelten⁴⁾, fixierten und getrockneten Platten mit der Schichtseite auf weisses Schreibpapier gedrückt und die letzten (schwächsten) Nummern derart abgelesen; bei Beurtheilung kräftigerer Niederschläge betrachtet man die Platten gegen den hellen Himmel in der Durchsicht.

Beim Scheiner'schen Sensitometer (grosses Modell) kommen Intensitätsunterschiede der Lichtabstufungen der 23 Felder (*a, b, c, 1 bis 20*) von 2.614 bis 0.013 Secunden-Meter-Kerzen zur Wirkung. Dies genügt bei Bromsilbergelatineplatten für die Bestimmung der zur Erzielung des ersten entwickelbaren Lichteindrucks erforderlichen Lichtmenge.

Mitunter benöthigt man grössere Lichtintensitäten, zum Beispiel um intensivere Schwärzungen der zu prüfenden Platten beim Entwickeln zu erzielen (namentlich bei unempfindlichen Plattensorten). Die Vermehrung der Lichtintensität (unter Beibehaltung derselben Benzinkerze) kann man durch Nähern der

¹⁾ «Photographische Correspondenz», 1898, pag. 469.

²⁾ Gewöhnliches Petroleumbenzin für «Ligroinlampen», bezogen von der Petroleumraffinerie Wagenmann in Wien.

³⁾ Über den Einfluss verschiedener Benzinsorten (vergl. pag. 46 dieser Abhandlungen).

⁴⁾ Man entwickelt bis zur beginnenden Verschleierung, also reichlich und lange.

Lichtquelle erreichen (man benützt dann am besten die in Fig. 3 angedeutete Cassettenform). Während bei normaler Anwendung des Scheiner'schen Sensitometers der Lichtabstand $= 1\text{ m}$ ist, pflege ich zur Vermehrung der Lichtintensität die Benzinkerze $= \frac{1}{2.94}\text{ m}$ zu nähern. Es entspricht dann Nummer 1 der normalen Anordnung nach der Rechnung genau Nummer 10 bei genäherter Lichtquelle¹⁾.

Nr. *c* bei genäherter Lichtquelle (wir wollen kurz rund von $\frac{1}{3}\text{ m}$ sprechen) erhält 8.84 mal mehr Licht als Nr. *c* bei normaler Distanz der Lichtquelle (1 m). Bei Vornahme zweier Sensitometerbestimmungen im Scheiner'schen Sensitometer — einmal mit dem Lichtabstand $= 1\text{ m}$, das zweitemal $\frac{1}{3}\text{ m}$ Abstand (genauer $= \frac{1}{2.94}\text{ m}$) — konnte ich also die Wirkungen von Intensitätsunterschieden von 1 bis 1830 zur Wahrnehmung bringen, was bei den Bromsilbergelatine-Trockenplatten vollkommen ausreicht, um ihre Empfindlichkeit und die Zunahme der Schwärzung von der ersten wahrnehmbaren Bildspur bis zur tiefsten Schwärzung zu verfolgen.

Eine weitere Näherung der Lichtquelle ist nicht gut thunlich, weshalb man bei besonders unempfindlichen photographischen Platten zur Verlängerung der Belichtungszeit greifen muss.

Nummer *a* bei normalem Lichtabstande (1 m) und der normalen Belichtungszeit (1 Minute) entspricht derselben berechneten Lichtmenge wie Nr. 20 bei $\frac{1}{2.94}\text{ m}$ Lichtabstand und einer Exposition von 14 Minuten 24 Sekunden. Nach diesen Voraussetzungen berechnete ich folgende Tabelle I einer sehr ausgedehnten Scala abgestufter Lichtwirkungen, welche den Lichtmengen 1 bis 26400 entsprechen.

Um sensitometrische Bestimmungen leicht durchführen und auf das Normalmass von Sekunden-Meter-Kerzen (das sind Hefner-Kerzen) zurückführen zu können, nahm ich die betreffenden Werte in die nachstehende Tabelle I auf. Darnach erhält man auf Grund weniger (höchstens drei) Sensitometerproben alle nothwendigen Daten bequemer, als es bisher möglich war.

Zunächst wird eine Sensitometerprobe im Scheiner'schen Sensitometer bei 1 m Lichtabstand und 60 Sekunden Exposition gemacht; dann wird bei $\frac{1}{2.94}\text{ m}$ Lichtabstand während 60 Sekunden und schliesslich (bei sehr unempfindlichen Platten) bei einem Lichtabstande von $\frac{1}{2.94}\text{ m}$ während 14 Minuten 24 Sekunden exponiert und alle Platten in völlig gleicher Weise (am besten mit Eisenoxalatentwickler²⁾) bei der mittleren Temperatur von 18° C . entwickelt und fixiert. Die Sensitometernummern können dann leicht abgelesen werden. Die Colonnen 1, 2 und 3 geben die Nebeneinanderstellung der correspondierenden Sensitometernummern, zum Beispiel soll Nr. 20 bei $\frac{1}{3}\text{ m}$ Abstand identisch sein mit Nr. 11 bei 1 m Lichtabstand u. s. w.

Setzt man die schwächste Lichtmenge in diesem Systeme $= 1$, so ergibt die zweite Rubrik der Tabelle I die relativen Lichtmengen, welche den betreffenden Sensitometernummern entsprechen. Da man zur Construction der charakteristischen Schwärzungscurve (siehe später) den Logarithmus dieser rela-

¹⁾ Bei der Rechnung der Distanz $\frac{1}{2.94}$ ist berücksichtigt, dass bei genäherter Lichtquelle ein umso grösserer Theil der Flammen von einem Punkte der Platte durch das Diaphragma hindurch sichtbar wird. Genaue Correctionstabellen für beliebige Näherung der Lichtquelle beim Scheiner'schen Sensitometer gab Schwarzschild (Publicationen der Kuffner'schen Sternwarte in Wien, Bd. V, 1900, C., pag. 20; auch Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 14. Jahrgang).

²⁾ Als Normalentwickler für Bromsilbergelatineplatten verwende ich ebenso wie Hurter, Driffield, Rae, Andresen u. A. meinen Eisenoxalat-Entwickler. Derselbe reducirt das Silberbild mit grauer Farbe; die Bildstellen bestehen nach dem Fixieren aus metallischem Silber, welches frei von Farbstoffen ist (die mit Pyrogallol entwickelten Platten sind zum Beispiel durch gelbbraune Oxydationsproducte gefärbt). Zur Herstellung dieses Entwicklers löst man

A. Neutrales Kaliumoxalat	1 Theil
Wasser	4 Theile.
B. Eisenvitriol	1 Theil
Citronensäure	0.01 Theil
Wasser	3 Theile.

Man mischt unmittelbar vor dem Gebrauche 100 cm^3 der Oxalatlösung A und 25 cm^3 der Eisenlösung B. Zusatz von Bromkaliumlösung soll beim normalen Eisenoxalatentwickler unterbleiben, weil schleierlose Platten auch ohne diesen Zusatz sich klar entwickeln lassen. Schleierige Platten benöthigen den Zusatz von Bromkaliumlösung (1:10) zum Beispiel im Ausmasse von 1 cm^3 auf 100 cm^3 des Eisenoxalatgemisches. Man verwende reine (nicht angesäuerte) Fixiernatronlösung.

tiven Lichtmenge braucht, so sind die entsprechenden Logarithmen der relativen Masszahlen der Lichtmenge in der dritten Rubrik dieser Tabelle beigegeben. Die Bestimmung der Schwellenwerte ersieht man

Tabelle I.

Nummer des Scheiner-Sensitometers			Relative Lichtmenge	Logarithmus der Lichtmengen	Lichtintensität in Secunden- Meter-Kerzen	Relative Licht- empfindlichkeit der Platten
Licht-Abstand $\frac{1}{2} \cdot 94 \text{ m}$ Exposition 14 Min. 24 Sec.	20	20	1	0.00	0.013	100
		19	1.27	0.10	0.016	78.5
		18	1.62	0.21	0.021	61.6
		17	2.07	0.32	0.026	48.3
		16	2.64	0.42	0.033	37.9
		15	3.36	0.53	0.042	29.8
		14	4.28	0.63	0.054	23.4
		13	5.45	0.74	0.069	18.3
		12	6.95	0.84	0.088	14.4
	20	11	8.86	0.95	0.112	11.3
		19	11.3	1.05	0.143	8.9 ¹⁾
		18	14.4	1.16	0.182	7.0
		17	18.3	1.26	0.232	5.5
		16	23.4	1.37	0.295	4.3
		15	29.8	1.47	0.376	3.4
		14	37.9	1.58	0.478	2.6
		13	48.3	1.68	0.610	2.1
		12	61.6	1.79	0.779	1.6
		11	78.5	1.89	0.994	1.3
	10	1	100.0	2.00	1.263	1.00
Licht-Abstand $\frac{1}{2} \cdot 94 \text{ m}$ Exposition 1 Minute	20	9	a	127	2.10	1.604
	19	8	b	162	2.21	2.046
	18	7	c	207	2.32	2.614
	17	6	Licht-Abstand 1 m Exposition 1 Minute	264	2.42	3.3
	16	5		336	2.53	4.2
	15	4		428	2.63	5.4
	14	3		545	2.74	6.9
	13	2		695	2.84	8.8
	12	1		886	2.96	11.2
	11	a		1130	3.07	14.3
	10	b		1440	3.17	18.2
	9	c		1830	3.29	23.2
Licht-Abstand $\frac{1}{2} \cdot 94 \text{ m}$ Exposition 1 Minute	8			2340	3.37	29.5
	7			2980	3.47	37.6
	6			3790	3.58	47.8
	5			4830	3.68	61.0
	4			6160	3.79	77.9
	3			7850	3.89	99.4
	2			10000	4.00	126
	1			12700	4.10	160
	a			16200	4.21	205
	b			20700	4.32	261
	c			26400	4.42	330

¹⁾ Mittlere Empfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten.

am besten in Secunden-Meter-Kerzen (Hefner-Einheiten), welche Werte ich nach meinen eigenen Bestimmungen in der vierten Rubrik anschliesse. Die relative Lichtempfindlichkeit einer Platte kann aus der fünften Rubrik entnommen werden (reciproker Wert der Lichtmengen, die grösste Empfindlichkeit = 100 gesetzt); liegt zum Beispiel die schwächste, eben sichtbare Sensitometernummer (Schwelle) einer Platten-sorte bei 0.143 Secunden-Meter-Kerzen (= 10⁰ Scheiner), dagegen bei einer anderen Sorte bei 0.013

Secunden-Meter-Kerzen ($= 20^0$ Scheiner), so ist letztere Plattensorte im Verhältnisse von $\frac{100}{8.9}$ lichtempfindlicher als erstere.

Nach meinen Versuchen zeigen photographische Bromsilbergelatineplatten guter mittlerer Empfindlichkeit (wie sie zu Porträtaufnahmen verwendet werden) die Empfindlichkeit 10^0 Scheiner $= 0.143$ Secunden-Meter-Kerzen Schwellenwert; rapide Platten für Momentaufnahmen zeigen in günstigen Fällen die Empfindlichkeit von 16 bis 17^0 Scheiner $= 0.03$ Secunden-Meter-Kerzen Schwellenwert, während unempfindliche Bromsilbergelatine-Trockenplatten (feinkörnige für Reproductionszwecke) circa 4^0 Scheiner $= 2.0$ Secunden-Meter-Kerzen Schwellenwert besitzen. Knapp unter diesem Schwellenwerte muss man sich halten, wenn man «Vorbelichtungen» vornehmen will, welche eben noch unter der Grenze der nachweislichen photographischen Bilderzeugung (Lichtschleier) stehen.

Die in der Praxis meistens übliche Angabe der Empfindlichkeit durch Angabe des geringsten Schwärzungsgrades giebt für bestimmte Entwickler ziemlich constante Zahlen, wenn man die zu prüfenden photographischen Platten jedesmal bis zur beginnenden Verschleierung entwickelt. Die Bestimmungen verschiedener Beobachter differieren in der Regel nur um 1^0 des Scheiner'schen Sensitometers, selten um 2^0 . Da diese Differenzen in der praktischen Photographie für die Beurtheilung der Empfindlichkeit und Verwendbarkeit einer Plattensorte nicht stark ins Gewicht fallen, so kann die Fehlergrenze von 1 bis höchstens 2^0 des Scheiner'schen Sensitometers bei praktischen photographischen Arbeiten als zulässig erklärt werden, worauf ich schon früher hingewiesen habe¹⁾.

Die Empfindlichkeit einer Trockenplatte (Angabe des Schwellenwertes) allein ist nicht massgebend für deren photographische Verwendbarkeit.

Die Platten sollen auch frei von Schleier sein und überdies die Licht- und Schattenabstufungen gut wiedergeben, das heisst gute Gradation zeigen.

Ein Diapositiv wird gut und richtig graduiert sein, wenn die von den verschiedenen Stellen durchgelassenen Lichtintensitäten annähernd in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die wirklichen Lichtintensitäten an den betreffenden Stellen des photographischen Objectes.

Zur Ermittlung des Umstandes, ob eine photographische Platte fähig ist, bei gewisser Belichtung eine richtige Gradation zu geben, muss man den Schwellenwert und überdies die Zunahme der photographischen Schwärzung bei zunehmender Lichtwirkung kennen.

Eine genügend umfassende Scala der fortschreitenden Schwärzung wird bei Bromsilbergelatineplatten am besten erhalten, wenn man im Scheiner-Sensitometer Lichtmengen von 0.112 bis 23.2 Secunden-Meter-Kerzen einwirken lässt.

Dies erreicht man nach meinen Versuchen am besten bei einem Abstände der Benzinkerze vom Scheiner-Sensitometer $= \frac{1}{2.94} m$ und 1 Minute Expositionszeit. Die Schwärzungsscala umfasst dann meistens die schwächsten und stärksten, eben noch mit Sicherheit messbaren Nummern, welche für die Schwärzungscurve (siehe später) massgebend sind.

Methoden zur Bestimmung verschiedener Schwärzungsgrade bei Bromsilbergelatineplatten.

Die exacte Bestimmung der Schwärzung photographischer Platten (im Hervorruf) kann durch directe absolute Messung der Lichtundurchlässigkeit des Silberniederschlags erzielt werden.

Bei der absoluten Messung der Schwärzung der einzelnen Felder einer solchen Normalscala gieng ich folgendermassen vor: es wurde mit dem grossen Scheiner-Sensitometer eine Scala progressiver

¹⁾ «Photographische Correspondenz», 1898, pag. 657.

photographischer Schwärzungen auf einer Bromsilberplatte (mit Eisenoxalatentwickler) hergestellt und deren verschieden geschwärzte Felder in einem Weber'schen Photometer (von Schmidt und Haensch in Berlin) auf ihre Undurchlässigkeit gegen Licht untersucht; es wurde das Intensitätsverhältnis des auffallenden zum durchgelassenen Lichte $\left(\frac{i}{i'}$) bestimmt, indem die photographische Platte unmittelbar an die durchscheinende Milchglasplatte des Weber'schen Photometers gelegt wurde. Diese Verhältniszahl gibt das Mass der Lichtundurchlässigkeit der photographischen, mehr oder weniger geschwärzten Schichten. Derartige Messungen wurden an mehreren Streifen von Bromsilbergelatine, welche im Scheiner-Sensitometer eine allmählich steigende Schwärzung erlitten hatten, wiederholt und dadurch Normalscalen¹⁾ von genau gemessener, gradatim steigender Lichtundurchlässigkeit erhalten.

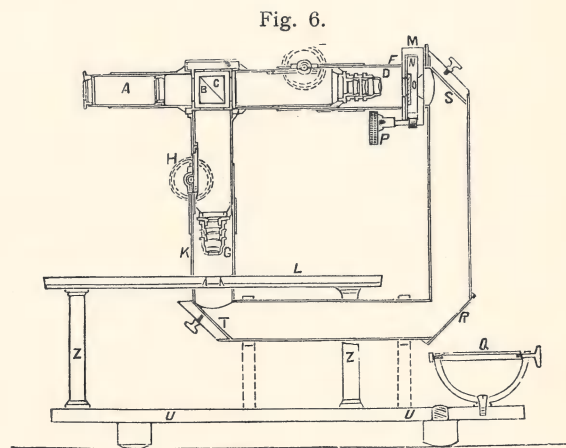
Die Undurchsichtigkeitsmessungen photographischer Platten im Weber'schen oder ähnlichen Photometern sind in hohem Grade zeitraubend und wurden von mir nur durchgeführt, um möglichst genau bestimmte Schwärzungsscalen zu erhalten, welche als Standards für die weitaus expeditiveren und höchst genauen Undurchlässigkeitsmessungen mittelst Hartmann's Mikrophotometer dienen. Das von J. Hartmann construierte Mikrophotometer²⁾ ist ausserordentlich gut geeignet, um die Schwärzung grosser oder auch sehr kleiner Stellen zu ermöglichen, setzt aber eine genau gemessene Scala von allmählich steigender Undurchsichtigkeit voraus.

In Fig. 6 ist ein verticaler Durchschnitt desselben gegeben. Parallel zu einer horizontalen Grundplatte (U) wird von vier Säulen (Z) ein in der Mitte durchlochter runder Tisch von 25 cm Durchmesser, auf welchen die photographische Platte gelegt wird, getragen. Senkrecht über der Tischöffnung befindet sich das Objectiv eines gebrochenen Mikroskopes (ABC), welches ein scharfes Bild des Plattenkornes in der Mitte der Basis des rechtwinkligen Reflexionsprismas B entwirft und mit dem Ocular A beobachtet werden kann.

Das Prisma besitzt die von Lummer und Brodhun³⁾ angegebene Einrichtung.

In D befindet sich ein zweites, genau gleiches Mikroskopobjectiv (G), welches mittelst des Triebes E auf die Schicht einer in O befindlichen Platte so eingestellt werden kann, dass das Bild ebenfalls in der Mitte des Doppelprismas liegt. In das Ocular A sehend, wird man demnach in der Mitte des Gesichtsfeldes ein kleines Stück der auf den Tisch L gelegten Platte erblicken, während rings das übrige Gesichtsfeld vom Bilde der Platte O erfüllt wird. Die Platte O ist der eigentlich messende Theil, man kann sie als einen auf photographischem Wege hergestellten Photometerkeil bezeichnen, welcher in der Längsrichtung der Platte eine gleichmässig zunehmende Schwärzung zeigt.

Diese Keile stellte ich nach Hartmann's Vorschlag mittelst des früheren Scheiner'schen Sensitometers her, dessen rotierende Scheibe eine ununterbrochene Curve enthielt. Der Keil wird in einem Schieber (N) befestigt, der innerhalb des Rahmens M durch den Zahntrieb G senkrecht zur Mikroskopaxe verschoben werden kann. Die Stellung des Schiebers im Rahmen wird an einer Millimetertheilung



¹⁾ Dieselben waren grauschwarz, weil als Entwickler Eisenoxalat diente. Bei solchen Scalen geht die optische und photographische Dichtigkeit annähernd parallel.

²⁾ Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 106.

³⁾ Vergl. «Zeitschrift für Instrumentenkunde», 9, 1889, pag. 23.

abgelesen. Als Lichtquelle diente eine Lampe, die ihr Licht direct senkrecht auf die Platte *R* wirft. Schwankungen in der Helligkeit der Lichtquelle sind auf die Messungen ohne jeden Einfluss. Die Spiegel *S* und *T* können zur Reinigung bequem aus den Rohren herausgezogen werden. Um alles Seitenlicht fernzuhalten, sind über die Objectivenden der Mikroskope noch Hülsen (*F* und *K*) geschoben.

Auf den Tisch *L* legt man zuerst die zu prüfende Platte und verschiebt den Keil so lange, bis diese Stelle in der Mitte des Prismas genau dieselbe Schwärzung zeigt, wie ihre Umgebung.

Tabelle II.

Wert der Scalentheile an meinem Mikrophotometer.

Licht- Undurch- lässigkeit	Opacität oder Schwärzung (Logarithmus der Undurch- lässigkeit)	Scalen- theile	Licht- Undurch- lässigkeit	Opacität oder Schwärzung (Logarithmus der Undurch- lässigkeit)	Scalen- theile
1000	3.0	74	15.9	1.2	52.2
500	2.7	72	14.1	1.15	51.6
316	2.5	70.0	12.6	1.1	50.9
250	2.4	69.0	11.2	1.05	50.1
200	2.3	68.0	10.0	1.0	49.3
160	2.2	66.7	9.0	0.95	48.5
141	2.15	66.0	8.0	0.9	47.7
126	2.1	65.4	7.1	0.85	46.5
112	2.05	64.7	6.3	0.8	45.5
100	2.0	64.0	5.6	0.75	44.5
89	1.95	63.3	5.0	0.7	43.5
79.5	1.9	62.5	4.5	0.65	42.5
70.8	1.85	61.8	4.0	0.6	41.5
63	1.8	61.0	3.5	0.55	40.5
56.3	1.75	60.2	3.2	0.5	39.5
50	1.7	59.5	2.8	0.45	38.4
44.7	1.65	58.8	2.5	0.4	37.2
40	1.6	58.0	2.2	0.35	36.0
35.5	1.55	57.3	2.0	0.3	34.5
31.6	1.5	56.5	1.8	0.25	32.9
28.2	1.45	55.7	1.6	0.2	31.0
25.1	1.4	55.0	1.4	0.15	29.0
22.4	1.35	54.2	1.26	0.1	25.5
20.0	1.3	53.5	1	0.00	—
17.8	1.25	52.9			

Durch Vergleich des Scalenwertes meines Photometerkeiles im Hartmann'schen Mikrophotometer mit dem thunlichst genau auf ihre Lichtundurchlässigkeit¹⁾ im Weber'schen Photometer gemessenen Normalstreifen (entwickelten Bromsilbergelatineplatten) wurde die Scala meines Mikrophotometers geacht. Tabelle II zeigt den Wert der Scalentheile an dem Mikrophotometer auf Grund meiner Messungen der Lichtundurchlässigkeit mehrerer Normalstreifen.

Die nunmehr mittelst des Mikrophotometers ablesbare Undurchlässigkeit photographischer, entwickelter und fixierter Platten geben mit geringer Mühe Zahlen von sehr hoher Genauigkeit, welche wohl die bisher gemachten Messungen dieser Art an Sicherheit übertreffen.

Mit Hilfe dieser expeditiven und genauen Methode stellte ich eine Reihe von Untersuchungen an, welche für die Kenntnis der photographischen Verfahren (Hervorrufungsprocesse auf Silberschichten) von Interesse sind.

¹⁾ Das ist das Verhältniß des auffallenden Lichtes zu dem durch die Schichte durchgegangenen Lichte.

Die Schwärzung photographischer Platten.

Der Silberniederschlag einer entwickelten photographischen Platte erscheint umso dichter, undurchsichtiger, schwärzer im durchfallenden Lichte, je weniger Licht er durchlässt, das heisst, je mehr metallisches Silber auf die Flächeneinheit der Schicht niedergeschlagen ist; hiebei übt jedoch der moleculare Zustand, Korngrösse und Zahl des Silberniederschlages einen bemerkenswerten Einfluss ¹⁾.

Ist a für eine gewisse Schwärzung das Intensitätsverhältnis vom auffallenden zum durchfallenden Lichte $\left(\frac{i}{i'}\right)$, so setzt man (analog den bei dem Durchgange des Lichtes durch verschieden dicke, durchlässige Medien beobachteten Erscheinungen):

$$a = e^D,$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen ist und betrachtet die der Dicke der durchlässigen Medien analoge Grösse D als Dichtigkeit der photographischen Platten.

In diesem Sinne ist die Dichtigkeit einer Platte oder, wie man auch sagt, ihre Schwärzung oder Opacität somit der Logarithmus ihrer Undurchlässigkeit gegen Licht. Die Einführung dieser Grösse hat sich in der Sensitometrie bewährt, entsprechend den sensitometrischen Untersuchungen von Hurter und Driffield²⁾, sowie von Schwarzschild³⁾.

Aus praktischen Gründen entschied ich mich für gewöhnliche Brigg'sche Logarithmen, da mit natürlichen Logarithmen schlecht zu rechnen ist. Es empfiehlt sich für die Zwecke der praktischen Sensitometrie

$$a = 10^S$$

zu setzen und S als praktisches Mass der Schwärzung zu benützen, wie dies in vorliegender Abhandlung von mir geschah. S ist dann der gewöhnliche Logarithmus von a , und es besteht die Gleichung

$$S = D \log e = 0.4343 D.$$

Die Zahl, welche das Mass der «Schwärzung» repräsentiert, ist bei ein und derselben Plattensorte und Entwicklungsart dem Gewichte des metallischen Silbers auf der Flächeneinheit proportional und entspricht dem auf das Auge hervorgerufenen Licht-, respective Dunkelheitseindrucke⁴⁾.

Die «Schwärzung» gewöhnlicher guter Negative liegt bei Porträtaufnahmen (Studienköpfen) vom Schatten bis zum hellsten Lichte zwischen 0 bis 1.5, bei Landschaften oder kräftigen Negativen zwischen 2 bis höchstens 2.5, welche letztere Dichtigkeit nur besonders contrastreichen Negativen mit intensiver Schwärzung der hellsten Lichter zukommt. Die Schwärzung = 1 entspricht einem kräftigen Mittelton des photographischen Negatives, sie entspricht einer Undurchlässigkeit gegen Licht = 10, das heisst, Licht von der Intensität 1 wird beim Durchgang auf $\frac{1}{10}$ geschwächt ($\log 10 = 1$).

Man kann die Silbermenge quantitativ bestimmen, welche, auf eine gewisse Plattenfläche vertheilt, die «Schwärzung» = 1 hervorruft. Nach Hurter und Driffield bewirkt eine Menge von 0.0131 g metallischem Silber auf eine Plattenfläche von 100 cm² die «Schwärzung» («Opacität») = 1, falls das Bromsilberbild mittelst Eisenoxalat entwickelt war.

¹⁾ Es handelt sich hier um sogenanntes feinvertheiltes «moleculares» Silber, das ist Silber, dessen Molecüle durch irgendwelche andere Theilchen von einander getrennt sind; zum Unterschiede von cohärentem metallischen Silber (vergl. Wernicke, «Wied. Annal. d. Physik u. Chemie», 1894, Bd. LII, pag. 523; ferner O. Wiener: «Wied. Annal. d. Physik u. Chemie», 1899, Bd. LXIX, pag. 499).

²⁾ Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 193.

³⁾ «Photographische Correspondenz», 1899, pag. 398.

⁴⁾ Hurter und Driffield, Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 219.

Um die Angaben zu controlieren, belichtete ich mehrere photographische Trockenplatten vom Flächenausmasse $18 \times 24 \text{ cm}$ verschieden lang und entwickelte mit Eisenoxalat. Es resultierten gleichmässig geschwärzte Platten, welche beim Untersuchen im Mikrophotometer die mittlere Schwärzung von 0·5, 0·8, 1·0, 1·5 und 2·0 zeigten. Diese Platten wurden mittelst eines Gemisches Chromsäure und Salzsäure in Chlorsilber übergeführt, gewaschen, das Chlorsilber in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure gefällt; bei anderen Proben wurden die Gelatineschichten in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure gekocht, das Silber mit Salzsäure gefällt und das Chlorsilber gewogen. Es ergab sich für verschiedene Opacitäten bei Schattera- und Schleussner-Gelatineplatten untenstehendes Quantum von metallischem Silber. Nasse Jodbromcollodionplatten (mit Eisenvitriolentwickler und Cyankalium-Fixierung) wurden in analoger Weise analysiert.

	Metallisches Silber pro 100 cm^2	
	Bromsilber-Gelatineplatte	Nasse Collodionplatte
Opacität 0·5	0·0057 g	
„ 0·8	0·0070 „	
„ 1·0	0·0109 „	0·0070 g
„ 1·5	0·0160 „	0·0097 „
„ 2·0	0·0195 „	0·0130 „

Die Zahlen für Bromsilbergelatine («Porträtplatten») stimmen mit Hurter und Driffield's Angaben befriedigend überein. Ferner zeigt es sich, dass wirklich das Mass der Schwärzung dem Gewichte des auf die Flächeneinheit ausgeschiedenen metallischen Silbers annähernd proportional ist.

Bei anderen Proben wurde die Platte mittelst Rodinal, Glycin, Hydrochinon entwickelt und im sauren Fixierbade fixiert und ich fand pro 100 cm^2 Fläche die Silbermenge von 0·0110 g für die Opacität = 1. Diese Zahl nähert sich also sehr dem Befunde für Eisenoxalatentwickler.

Bei nassen Collodionplatten werden dieselben Opacitäten mit geringeren Quantitäten Silber erzielt, als bei Bromsilber-Gelatineplatten (siehe Tabelle). Cohärentes Silber in Form von versilberten Glasspiegeln ist relativ noch undurchlässiger gegen Licht; denn nach meinen Analysen wird die Opacität 1·5 bereits durch 0·0039 g Silber, die Opacität 2·0 durch 0·0052 g Silber bewirkt. Der moleculare Zustand der metallischen Silberschichte ist also von Einfluss auf die Opacitätsverhältnisse.

Besteht das photographische Silberbild nicht aus reinem metallischen Silber, sondern fallen die Oxydationsproducte des Entwicklers (zum Beispiel bei Pyrogallol) als braungelbes Farbstoffbild an die Silberbildstellen an, so ist zur Erzielung derselben optischen Opacität weniger Silber erforderlich, als beim Eisenoxalat; zum Beispiel entsprechen 0·0104 g mittelst Pyrogallol reducierten Silbers pro 100 cm^2 der Opacität = 1, welche von Hurter und Driffield angegebenen Zahl ich nicht weiter prüfte.

Empfindlichkeitsbestimmung einer Platte nach dem System des Pariser photographischen Congresses 1889 und Reduction auf absolute sensitometrische Masse.

Es genügt nicht, dass eine Bromsilberplatte bei sehr schwacher Lichtwirkung (Momentaufnahmen) schwache, gerade noch nachweisbare Schwärzungen im Entwickler gibt, denn diese liefern beim Copieren ungenügende Deckung. Wenn die Sensitometerprobe aber eine Schwärzungsscala liefert, bei welcher auf die schwächsten Nummern bald besser deckende, merklich stärker geschwärzte Nummern folgen, so gibt ein bei kurzer Belichtungszeit hergestelltes Negativ genügend kräftige, copierfähige, photographische Matrizen. In den gewöhnlichen Fällen der Photographie erscheint jene Bromsilberplatte als empfind-

lichere, deren schwächeres Ende der Schwärzungsscala (unter sonst gleichen Verhältnissen) die grössere Schwärzung aufweist.

Ähnliche Erwägungen bewogen den Internationalen photographischen Congress in Paris, 1889¹⁾, bei der Sensitometrie der photographischen Trockenplatten nicht die schwächste, letzte, eben noch sichtbare Sensitometernummer als Mass der Empfindlichkeit anzunehmen, sondern eine etwas dunklere Schwärzung, welche als Normalton bei der Ablesung der Empfindlichkeit acceptiert wurde. Zur Ermittlung solcher Tonscalen wird folgendes Princip eingehalten: Man lässt zum Beispiel die Hälfte einer rein weissen Scheibe vor einem schwarzen Hintergrunde rotieren. Diese Nuance erhält man auch, wenn man schwarze Linien auf weissem Papiere derartig zieht, dass die weissen und schwarzen Stellen gleich breit sind. Diese Nuance wird in dem Congress-Beschlusse 1889 als mittlerer Normalton Nr. 5 bezeichnet. Nach ähnlichen Principien erhält man auch andere grauschwarze Töne, welche den Congress-Protokollen in Kupferdruck beigegeben sind. Die relative Empfindlichkeit zweier Platten wird bestimmt, indem man beim Lichte einer abgeblendeten Amylacetat-Normallampe (1 m Abstand) Streifen von Bromsilbergelatine stufenweise (von 5 zu 5 Secunden) exponiert, entwickelt, fixiert und dann vergleicht, welche Lichtmenge erforderlich ist, um im gegebenen Falle die Normalschwärzung zu erzielen.

Mittelst einer mir zur Verfügung stehenden Originalscala des Pariser Congresses 1889 stellte ich genaue Messungen über die entsprechende Schwärzungszahl an, um das (übrigens in der Praxis nirgends acceptierte) Pariser System mit dem Scheiner'schen System in Beziehungen zu bringen.

Zu diesem Zwecke bestimmte ich bei 16 Sensitometerstreifen jene Stelle, welche (auf weisses Papier gelegt) identisch mit der Schwärzung des Normaltones des Pariser Congresses sich zeigte. Die Schwärzung dieser Stellen bestimmte ich mittelst des Mikrophotometers (siehe später) genau und es ergab sich, dass der Pariser Normalton einer mit Eisenoxalat entwickelten Bromsilbergelatineplatte (auf weisses Papier gelegt) dann vorliegt, wenn die Schwärzung²⁾ = 0.35 beträgt.

Dieses System der Bestimmung eines grauen Normaltones bringt die grosse Schwierigkeit mit sich, dass etwa auftretende «Schleier» der Platte (s. d.) die Schwärzung stark beeinflussten und dass bei stark schleierigen Platten die Ablesungen ganz wertlos werden, wenn man nicht die «Schleierschwärzung» in Abrechnung bringt, was dann keine einfache Sache mehr ist.

Deshalb bleibt man in der photographischen Praxis mit Recht dabei, die mit grösserer Sicherheit ablesbare letzte, schwächste Sensitometernummer als Empfindlichkeitsmass (Schwellenwert, Empfindlichkeit) anzugeben.

Prüfung der Übereinstimmung der correspondierenden Sensitometernummer mit Scheiner's Sensitometer bei verschiedenem Lichtabstande.

Unter der Voraussetzung der strengen Giltigkeit der Reciprocitätsregel gab ich in der Tabelle I auf pag. 53 drei correspondierende Beobachtungsreihen beim Scheiner'schen Sensitometer an und stellte die bei 1 m, ferner die bei $\frac{1}{3}$ m Lichtabstand mit 60 Secunden Expositionszeit und bei $\frac{1}{3}$ m Lichtabstand und 14 Minuten 24 Secunden Expositionszeit erhaltenen gleichwertigen³⁾ Sensitometernummern gegenüber.

Es wurden nun unter sonst gleichen Verhältnissen (gleichartigen Bromsilberplatten, gleichzeitiger Hervorrufung etc.) thatsächliche Schwärzungsmessungen an den verschiedenen Serien mittelst des Mikrophotometers angestellt.

¹⁾ Congrès International de Photographie, Paris 1889; Brüssel 1891. Die Congressprotokolle erschienen Paris 1892 (Auszug der Sensitometrie-Methode s. A. Londe: «La photographie moderne», Paris 1896, pag. 226).

²⁾ Schwärzung = Logarithmus der Undurchlässigkeit der Schicht für Licht.

³⁾ Das sind die derselben berechneten Lichtmenge entsprechenden Sensitometernummern.

Es ergab sich aber bei der Messung der Schwärzung der Bromsilberplatten keineswegs eine völlige Übereinstimmung, sondern nur eine ziemliche Annäherung der bei 1 *m* Lichtabstand und $\frac{1}{3}$ *m* Abstand correspondierenden (gleichen Lichtmengen entsprechenden) Sensitometernummern.

Die nachstehende Tabelle III zeigt den photographischen Effect (Schwärzung der Bromsilberplatte im Entwickler) ein und derselben «Lichtmenge» bei verschiedenem Lichtabstand und entsprechend

Tabelle III.

**Schwärzung einer Bromsilbergelatineplatte im Scheiner-Sensitometer
bei verschiedenem Lichtabstande.**

Secunden-Meter-Kerzen	Bei 1 <i>m</i> Kerzen-abstand und 1 Minute Belichtung		Bei 4 <i>m</i> Kerzen-abstand und 16 Minuten Belichtung	Bei $\frac{1}{3}$ <i>m</i> Kerzen-abstand und 1 Minute Belichtung		
	Sensit.-Nr.	Schwärzung		Sensit.-Nr.	Schwärzung	
2·6	<i>c</i>	0·89	0·70	7	0·85	} Schattera-Platte (Eisenoxalat-Entwickler)
2·0	<i>b</i>	0·78	0·57	8	0·74	
1·6	<i>a</i>	0·68	0·50	9	0·65	
1·3	1	0·59	0·46	10	0·54	
1·0	2	0·51	0·42	11	0·48	
0·79	3	0·41	0·40	12	0·39	
0·61	4	0·38	0·37	13	0·36	
0·48	5	0·35	0·35	14	0·34	
2·6	<i>c</i>	0·85	0·72			} Schleussner-Platte
2·0	<i>b</i>	0·71	0·57			
1·6	<i>a</i>	0·57	0·50			
1·3	1	0·48	0·41			
1·0	2	0·38	0·36			
0·79	3	0·33	0·33			
0·61	4	0·31	0·29			
0·48	5	0·29	0·25			
0·38	6	0·26	0·23			
2·6	<i>c</i>	1·37		7	1·35	} länger entwickelt
1·3	1	0·79		10	0·84	
0·61	4	0·53		13	0·55	
0·3	7	0·36		16	0·35	
2·6	<i>c</i>	0·90		7	0·88	} kürzer entwickelt
1·3	1	0·56		10	0·55	
0·61	4	0·41		13	0·40	
0·3	7	0·29		16	0·29	

variierter Expositionszeit; die nebeneinander stehenden horizontalen Zahlenreihen entsprechen dem gleichen Producte *i.t.*, aber die dazu gehörigen Schwärzungen sind nicht gleich.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass beim Scheiner'schen Sensitometer es nicht ganz einerlei ist, ob man die Bestimmung der Empfindlichkeit oder der Schwärzungcurve bei 1 *m* Lichtabstand und 1 Minute Expositionszeit oder wesentlich grösserem oder kleinerem Lichtabstande und entsprechend kürzerer oder längerer Expositionszeit vornimmt. Es stellen sich mitunter Differenzen von ungefähr 1° Scheiner (in einzelnen Fällen 2° Scheiner) ein.

Um denselben Betrag differieren auch die berechneten Sensitometerangaben bei $\frac{1}{3}$ *m* Abstand und 1 Minute Expositionszeit (verglichen mit den correspondierenden Sensitometerzahlen bei 1 *m* Abstand

und 1 Minute Exposition). Nach der Rechnung soll 1⁰ Scheiner bei 1 *m* Abstand und 1 Minute Exposition mit 10⁰ Scheiner bei $\frac{1}{2.94}$ *m* Abstand und 1 Minute Exposition übereinstimmen. Bei meinen Experimenten traf dieser Fall bei Rapidplatten annähernd ein, aber in mehreren Fällen blieb die Sensitometerangabe bei $\frac{1}{2.94}$ *m* Abstand um eine Nummer des Scheiner'schen Sensitometers zurück.

Immerhin wird es für die Praxis vollkommen genügen, wenn man die bei $\frac{1}{2.94}$ *m* Abstand und 1 Minute Expositionszeit im Scheiner'schen Sensitometer ermittelte Schwärzungscurve als normale gelten lässt und die absolute Empfindlichkeit oder der Schwellenwert (letzte sichtbare Nummer in der Periode der Unterexposition) in der Distanz von 1 *m* Lichtabstand und 1 Minute Expositionszeit bestimmt. Die Beobachtungsfehler von 1 bis 2⁰ Scheiner können bei dem gegenwärtigen Stande der praktischen Sensitometrie vielleicht vernachlässigt werden oder man kann entsprechende Correcturen vornehmen, wozu meine Tabellen alle Behelfe darbieten.

Für wissenschaftliche Untersuchungen, bei welchen grösstmögliche Genauigkeit verlangt wird, sind diese Abweichungen zu berücksichtigen. Sie haben ihren Grund darin, dass die Reciprocitätsregel nicht strenge gültig ist und auch das Verhalten photographischer Platten gegen intermittierende Belichtung spielt hierbei eine Rolle.

Belichtet man Bromsilbergelatineplatten unter dem Einflusse gleicher Lichtmengen (constantem *i.t*) bei geändertem Lichtabstande, so macht sich ein Einfluss der Lichtintensität auf die photographische Wirkung geltend.

Meine mikrophotometrischen Messungen zeigen deutlich die Abweichungen von der Reciprocitätsregel, wobei allerdings auch noch die Phänomene der intermittierenden Beleuchtung eine Complication herbeiführen.

Exponiert man zum Beispiel in Scheiner's Sensitometer bei einer Kerzendistanz von 1 *m* 1 Minute lang, bei 4 *m* Distanz 16 Minuten und bei $\frac{1}{3}$ *m* entsprechend kürzer, so soll man gleiche Schwärzungen der Bromsilberplatte im Entwickler erwarten. Das Experiment zeigt aber bei meinen Versuchen mit Lumière-, Schleussner- und Schattera-Platten¹⁾, dass bei schwachen Lichtintensitäten (4 *m* Lichtabstand und 16 Minuten Exposition im Scheiner-Sensitometer) die photographische Schwärzung des Bromsilbers im Entwickler meistens um 1⁰ bis höchstens 2⁰ Scheiner zurückbleibt (in den Halbtönen bleiben die Schwärzungszahlen um 0.15 zurück²⁾), das heisst, um diesen Betrag kleiner ist, als wenn man bei 1 *m* Lichtabstand 1 Minute lang belichtet.

Steigert man die Lichtintensität durch Annäherung der Kerze auf $\frac{1}{3}$ *m* Abstand, so war bei einzelnen Versuchsreihen die photographische Schwärzung stärker als bei 1 *m* Abstand (Lumière-Platten), während bei der Mehrzahl der Fälle auffallender Weise die Schwärzung bei $\frac{1}{3}$ *m* Abstand um 1⁰ Scheiner geringer war, als bei 1 *m* (bei constantem Producte *i.t*).

Diese Differenz ist wohl im Mikrophotometer messbar, aber in der Praxis kaum bemerkbar.

Diese ohne Zweifel vorhandenen Abweichungen von der Reciprocitätsregel, welche am genauesten Schwarzschild³⁾ bei seinen Versuchen an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien und an der Kuffner'schen Sternwarte in Ottakring feststellte, erfolgen in folgendem Sinne: Bei Verringerung der Lichtintensität muss man zur Erzielung einer bestimmten photographischen Schwärzung von Bromsilbergelatineplatten im Entwickler unverhältnismässig länger belichten, als die Reciprocitätsregel verlangt, oder wie Schwarzschild (a. a. O.) zuerst präzise ausdrückte: Die Bromsilbergelatine hat die Eigenschaft, von der einstrahlenden Lichtenergie umso weniger für den

¹⁾ Durchwegs reine Bromsilbergelatineplatten.

²⁾ In einigen Fällen waren bei beiden Fällen die Schwärzungen nahezu constant.

³⁾ «Photographische Correspondenz», 1899, pag. 109; ferner Untersuchungen von Michalke, Abney, Miethe (Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., Bd. II, pag. 3); Precht (Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 457) und Englisch her.

photographischen Zweck zu verwenden, je langsamer die Energie zuströmt. Dazu kommt, dass eine gewisse Anfangswirkung zur Auslösung des photochemischen Processes nothwendig ist; sie ist je nach der Natur der lichtempfindlichen Schichte variabel, was namentlich bei dem Sensibilisierungsmaximum verschiedener Farbstoffe bei orthochromatischen Platten bemerkbar ist.

Gilt das Reciprocitätsgesetz, so ist die erzeugte Schwärzung S eine Function der eingestrahnten Lichtmenge. Nennt man letztere l , so ist also

$$S = \varphi(l), \quad l = i \cdot t.$$

In den Fällen, wo das Reciprocitätsgesetz nicht gilt, hat Schwarzschild nachgewiesen¹⁾, dass gleiche Schwärzung auf einer bestimmten Platte immer dann eintritt, wenn das Product

$$\lambda = i \cdot t^p$$

denselben Wert hat; λ ist hiebei die Lichtmenge, i die Lichtintensität, t die Belichtungsdauer und p eine innerhalb weiter Grenzen der Intensität und der Expositionszeit für die betreffende Platte charakteristische Constante. Es ist also das Reciprocitätsgesetz nur ein specieller Fall obiger Formel, aus der es entsteht, wenn man $p = 1$ setzt. Die Constante wechselt von Platte zu Platte, sie ist im allgemeinen kleiner als 1; Schwarzschild fand bei einer Handelssorte von rapiden Bromsilbergelatineplatten²⁾ und einer Schwankung der 1- bis 1000fachen Belichtungszeit, dass $p = 0.86$ ist, während der kleinste bisher bei Laboratoriumsexperimenten beobachtete Wert $p = 0.78$ sich aus Versuchen von Abney³⁾ für ein Bromsilberpapier ergibt.

Die Wirkung intermittierender Beleuchtung auf Bromsilbergelatine ist stets etwas geringer als die Wirkung derselben Lichtmenge bei continuierlicher Beleuchtung. Diese Thatsache beobachtete Abney, dann Englisch und wurde in neuerer Zeit von Schwarzschild⁴⁾ genau studiert. Nach Schwarzschild's⁵⁾ eingehenden Untersuchungen hängt die Wirkung des Intermittierens bei der Belichtung von Bromsilberplatten von zwei Grössen ab:

¹⁾ «Photographische Correspondenz», 1899, pag. 109; «Publicationen der Kuffner'schen Sternwarte in Wien», Bd. V.

²⁾ Für Schleussnerplatten war der Wert des Exponenten $p = 0.89$; für Lumièreplatten 0.96; für Schatterplatten 0.86; für Platten der Berliner Anilinfabrik 0.86; für wenig empfindliche Smithplatten 0.97 und für wenig empfindliche Wratten'sche Platten 0.82 (Schwarzschild: «Publicationen der Kuffner'schen Sternwarte in Wien», 1900).

³⁾ «Photographic Journal», 1893/1894, pag. 58.

⁴⁾ «Photographische Correspondenz», 1899, pag. 111.

⁵⁾ Schwarzschild («Photographische Correspondenz», 1899, pag. 171) variierte die intermittierende Belichtung von Bromsilbergelatineplatten durch Änderung:

1. des Verhältnisses der Pausenlänge zur Dauer der Einzelbelichtung q ;
2. der Dauer von Einzelbelichtung und darauf folgender Pause zusammengenommen t ;
3. der wirksamen Lichtintensität J ;
4. der Gesamtversuchsdauer von der ersten bis zur letzten Belichtung T .

Mit diesen vier Grössen, die aus Gründen der Darstellung gerade so gewählt wurden, sind auch alle anderen gegeben, die eventuell interessieren könnten, zum Beispiel die Dauer der Einzelbelichtung:

$$t_1 = \frac{t}{1 + q},$$

die Dauer der Pause:

$$t_2 = \frac{t \cdot q}{1 + q},$$

die Summe der Belichtungszeit:

$$T_1 = \frac{T}{1 + q},$$

die Zahl der Unterbrechungen:

$$u = \frac{T}{t}.$$

Die Wirkung des Intermittierens wird aber nicht von den vier genannten Grössen, sondern nur von dem sub 1. genannten Verhältnisse und von der Lichtmenge, welche die Einzelbelichtung auf die Platte sendet, abhängen.

1. von dem Verhältnisse der Pause zur Dauer der Einzelbelichtung, je länger im Verhältnisse die Pause, umso stärker die Abschwächung;

2. von der Lichtmenge, welche die Einzelbelichtung auf die Platte sendet. Ein bestimmtes Verhältnis der Pause zur Dauer der Einzelbelichtung schwächt umso mehr, je weiter diese Lichtmenge unter dem Schwellenwerte liegt. Von geringem Einflusse ist hingegen der Grad der Schwärzung und die absolute Grösse der Belichtungszeit oder der Lichtintensität für sich genommen.

Um das verschiedene Verhalten der Platte gegen continuierliches und intermittierendes Licht zu bestimmen, genügt ein einfacher Versuch unter Benützung derselben Normallichtquelle beim Abstände von 1 *m*. Da 1 Scheiner-Kerze = $\frac{1}{13.2}$ Hefner-Normalkerzen entspricht, so muss man die in der Tabelle I, auf pag. 53, 4. Rubrik, angegebenen Zahlen für Secunden-Meter-Kerzen mit 13.2 multiplicieren, wenn man die

Tabelle IV.

Sensitometernummern bei einem Abstände der Scheiner'schen Benzinkerze = $\frac{1}{3}$ <i>m</i> und einer Belichtungsdauer von 1 Minute (intermittierende Beleuchtung des normalen Scheiner-Sensitometers)	Entsprechende Sensitometernummern bei 1 <i>m</i> Kerzenabstand und 1 Minute Belichtungsdauer	Entsprechende Belichtungsdauer einer frei und continuierlich einwirkenden Scheiner'schen Benzinkerze bei 1 <i>m</i> Abstand
20	11	$0.11 \times 13.2 = 1.45$ Sec.
18	9	$0.18 \times 13.2 = 2.38$ „
16	7	$0.30 \times 13.2 = 3.96$ „
13	4	$0.61 \times 13.2 = 8.05$ „
10	1	$1.26 \times 13.2 = 16.63$ „
7	c	$2.61 \times 13.2 = 34.45$ „
4	$5.4 \times 13.2 = 71.28$ „
1	$11.2 \times 13.2 = 147.84$ „
c	$23.2 \times 13.2 = 306$ „

Belichtungszeiten finden will (Lichtabstand der Scheiner'schen Kerze = 1 *m*), welche den zugeführten Lichtmengen, ausgedrückt in Secunden-Meter-Kerzen, entsprechen. Belichtet man ruckweise durch Aufziehen des Cassettenschiebers eine photographische Platte im Abstände von 1 *m* mit einer Scheiner'schen Benzinkerze während der so gefundenen Belichtungszeit, so kann man eine Scala der Schwärzungen bei continuierlicher Beleuchtung erhalten, welche mit den Lichtmengen der intermittierenden Beleuchtung mit der Scheiner'schen rotierenden Scheibe correspondiert.

Es genügt, in Intervallen von je zwei bis drei Nummern des Scheiner'schen Sensitometers Stichproben zu machen, und zwar entsprechen die Scheiner'schen Sensitometernummern bei $\frac{1}{3}$ *m* Lichtabstand und 1 Minute Belichtungsdauer den in vorstehender Tabelle IV daneben gestellten berechneten continuierlichen Belichtungen bei einem Abstände der Scheiner'schen Benzinkerze von 1 *m*.

Beschränkt man sich auf die Sensitometernummern für $\frac{1}{3}$ *m* Abstand

c, 1, 4, 7, 10, 13, 16

im Scheiner-Sensitometer (mit rotierender Scheibe), so kann man dieselben berechneten Licht-

mengen¹⁾ erhalten, wenn man die Scheiner'sche Benzinkerze $\left(= \frac{1}{13.2} \text{ Hefner-Kerzen} \right)$ in 1 *m* Abstand auf eine photographische Cassette (mit photographischer Platte) einwirken lässt (Lichtquelle gegenüber der Mitte der Platte) und den Cassettenschieber ruckweise aufzieht; die nachfolgenden Belichtungen addieren sich hiebei zu den vorhergegangenen. Man muss demzufolge die Schieber in folgenden Zeitabschnitten von der Platte ruckweise wegziehen: 158^s, 77^s, 37^s, 18^s, 8^s, 4^s, 4^s.

Tabelle V²⁾.

Intermittierende Beleuchtung im Scheiner-Sensitometer				Lichtmenge in Secunden-Meter-Kerzen	Continuierliche Beleuchtung durch dieselben Lichtmengen bei 1 <i>m</i> Lichtabstand mit Scheiner's Benzinkerze
1 <i>m</i> Lichtabstand, 1 Minute Belichtung		$\frac{1}{3}$ <i>m</i> Lichtabstand, 1 Minute Belichtung			Schwärzung
Sensito- meter- Nr.	Schwärzung	Sensito- meter- Nr.	Schwärzung		
		<i>c</i>	2·09	23·2	
		<i>b</i>	1·95	18·2	
		<i>a</i>	1·90	14·3	
		1	1·74	11·2	1·76
		2	1·55	8·8	
		3	1·42	6·9	
		4	1·23	5·4	1·24
		5	1·11	4·2	
		6	0·94	3·3	
<i>c</i>	0·86	7	0·83	2·6	0·88
		8	0·70	2·0	
		9	0·63	1·6	
1	0·56	10	0·54	1·3	0·62
		11	0·48	0·99	
		12	0·42	0·78	
4	0·40	13	0·36	0·61	0·42
		14	0·32	0·48	
		15	0·29	0·38	
7	0·29	16	0·27	0·30	0·32

Somit wird das erste Stück durch die Summe aller dieser Theilexpositionen belichtet werden (= 306 Secunden), das letzte Stückchen aber nur 4 Secunden lang, was der Sensitometernummer 16 bei $\frac{1}{3}$ *m* Lichtabstand genügend genau entspricht.

Eine Reihe derartiger Versuche stellte ich an, um die Richtigkeit der folgenden Schwarzschild'schen Angaben zu prüfen:

«Der Unterschied in der Wirkung continuierlicher und intermittierender Belichtung hat aber noch zur Folge, dass mit der rotierenden Scheibe dieses Sensitometers nicht ganz die ursprüngliche Absicht erreicht wird, eine genaue Scala der Expositionszeiten bei constanter Lichtintensität zu bilden. Die höheren Nummern sind durch die relativ längeren Belichtungspausen zu sehr geschwächt. Wenn man aber statt einer Scala der Expositionszeiten eine Scala der Intensitäten durch Schwächung des Lichtes in

¹⁾ Hiebei sind die Lichtverluste durch schräges Auffallen des Lichtes an den entfernteren Plattenenden nicht berücksichtigt; sie sind gering (circa 0.2° Scheiner).

²⁾ In Tabelle V und VI sind diejenigen Sensitometernummern und continuierlichen Belichtungszeiten in den horizontalen Reihen nebeneinander gestellt, für welche die Rechnung gleichen Wert (gleiche Lichtmengen) ergibt. Die thatsächlich beobachteten Schwärzungen ergeben für continuierliches Licht Abweichungen von durchschnittlich 1° Scheiner, höchstens 2° Scheiner.

bestimmten Verhältnissen, wie zum Beispiel beim Vogel'schen Papierscalen-Photometer oder Warnerke'schen Sensitometer herstellen würde, so würde dieselbe im gleichen Sinne von der genauen Scala der Expositionszeiten abweichen, wie die Scala des Scheiner'schen Sensitometers. Denn infolge der früher

Tabelle VI¹⁾.

Intermittierende Beleuchtung im Scheiner-Sensitometer								Lichtmenge in Sekunden- Meter- Kerzen	Continuierliche Beleuchtung durch dieselbe Lichtmenge bei 1 m Lichtabstand mit Scheiner's Benzinkerze
1 m Lichtabstand, 1 Minute Belichtung		1 m Lichtabstand, 14 Min. 24 Sec. Belichtung		$\frac{1}{3}$ m Lichtabstand, 1 Minute Belichtung		$\frac{1}{3}$ m Lichtabstand, 14 Min. 24 Sec. Belichtung			
Sensito- meter- Nr.	Schwär- zung	Sensito- meter- Nr.	Schwär- zung	Sensito- meter- Nr.	Schwär- zung	Sensito- meter- Nr.	Schwär- zung		
Erste Versuchsreihe									
		c	2·7					37·6	
		b	2·4					29·5	
		a	2·16	c	2·4			23·2	2·42
		1	1·94	b	2·20			18·2	
		2	1·76	a	1·94			14·3	
		3	1·60	1	1·75			11·2	1·76
		4	1·35	2	1·54			8·3	
		5	1·06	3	1·29			6·9	
		6	0·90	4	1·00			5·4	1·02
		7	0·75	5	0·87			4·2	
		8	0·57	6	0·70			3·3	
c	0·53	9	0·49	7	0·55			2·6	0·60
b	0·41	10	0·36	8	0·40			2·0	
a	0·32	11	0·29	9	0·31			1·6	
1	0·27	12	0·26	10	0·25			1·3	0·33
2	0·22	13	·	11	0·19			1·0	
3	0·18	14	·	12	·			0·8	
Zweite Versuchsreihe									
						8	2·70	29·5	
				c	2·50	9	2·25	23·2	2·70
				b	2·16	10	1·91	18·2	
				a	1·83	11	1·65	14·3	
				1	1·70	12	1·45	11·2	1·80
				2	1·45	13	1·08	8·3	
				3	1·24	14	0·86	6·9	
				4	0·95	15	0·66	5·4	1·10
				5	0·75	16	0·52	4·2	
				6	0·56	17	0·35	3·3	
				7	0·41	18	0·30	2·6	0·57
				8	0·30	19	0·22	2·0	
				9	0·25	20	·	1·6	
				10	0·18	·	·	1·3	0·25

nachgewiesenen Abweichungen vom Reciprocitätsgesetze wird eine Verringerung der Intensität eine geringere Schwärzung erzeugen, als eine Verkürzung der Expositionszeit im selben Verhältnisse und die höheren Nummern der Intensitätsscala würden wieder schwächer als die der genauen Zeitscala ausfallen».

Zur Prüfung dieser Frage und zur Feststellung der Beziehungen einerseits zwischen dem Effecte continuierlicher Beleuchtung photographischer Trockenplatten und andererseits der Wirkung intermittie-

¹⁾ S. Fussnote ²⁾ auf pag. 64.

render Beleuchtung im Scheiner'schen Sensitometer stellte ich folgende Versuchsreihe an. Es wurden Belichtungen in Scheiner's Sensitometer bei 1 *m* und $\frac{1}{3}$ *m* Abstand und verschiedenen Belichtungszeiten gemacht und die Schwärzung der einzelnen Felder gemessen. In Tabelle V auf pag. 64 sind die gleichen Lichtmengen entsprechenden Sensitometernummern (intermittierende Beleuchtung) in den horizontalen Reihen nebeneinandergestellt und mit der correspondierenden continuierlichen Lichtwirkung verglichen. Aus diesen Zahlen kann man die Abweichungen, welche bei der Sensitometrie mit continuierlichem Lichte und bei verschiedener Anwendung des Scheiner'schen Sensitometers (intermittierende Beleuchtung) entstehen, erkennen.

Wenn man dieselbe Lichtmenge bei constantem Lichtabstande dem Scheiner-Sensitometer zuführt, so geben die höheren Nummern (mit kleinen Belichtungsdauern und grossen Ruhepausen) etwas niedrigere Zahlen, als ihnen nach der Reciprocitätsregel zukommen; zum Beispiel geben die hohen Nummern (an der Peripherie der rotierenden Scheibe gelegen) bei 14 Minuten langer Belichtung einen geringeren photographischen Effect (geringere Schwärzung), als die correspondierenden niederen Nummern bei 1 Minute langer Belichtung. Der hierbei auftretende Fehler (Abweichungen nach der Reciprocitätsregel) beträgt nach meinen Messungen (s. Tabellen) $\frac{1}{2}$ bis 1° Scheiner; die für die verwendeten Plattensorten geltenden Correctionszahlen sind aus den Tabellen V und VI (s. pag. 64 und 65) ersichtlich.

Es ist durch meine Versuche die Schwarzschild'sche Ansicht bestätigt, dass für die Praxis der Photographie sich am besten ein Mittelding zwischen Zeitscala und Intensitätsscala eigne, da man es hier weder mit constanten Intensitäten, noch constanten Expositionszeiten zu thun hat und zum Beispiel hochempfindliche Platten bald für Momentaufnahmen heller Gegenstände, bald für Daueraufnahmen lichtschwacher Objecte sucht. Das Scheiner'sche Sensitometer wird daher gerade durch sein Hinneigen von der Zeitscala zur Intensitätsscala, das die intermittierende Belichtung bewirkt, im allgemeinen für die Praxis geeignete Empfindlichkeitsangaben liefern.

Bestimmung des Schleiers photographischer Platten.

Unter «Schleier» beim Entwickeln photographischer Platten versteht man die Silberreduction, welche die nicht belichtete Schichte photographischer Platten beim Behandeln mit Entwicklersubstanzen erleidet. «Schleierlose» Platten bleiben während der normalen Dauer der Entwicklung (zum Beispiel 5 bis 10 Minuten) an den unbelichteten Stellen vollkommen intact. Ein geringer Schleier, welchen die hochempfindlichen Bromsilbergelatineplatten des Handels fast immer aufweisen, gilt in der Praxis mit Recht als vollkommen unschädlich. Starke Schleier aber sind unzulässig und schädigen die Qualität der Negative.

Um einen Masstab für die ziffermässige Bestimmung der Stärke des Schleiers zu gewinnen, bestimmte ich mittelst des Mikrophotometers die Opacität (Schwärzung) von unschädlichen geringen Schleiern und mehr oder weniger starken Schleiern. Eine vollständig schleierlose Platte zeigt die Schwärzung = 0.

Nach meinen Messungen ist ein Schleier, welcher die Schwärzung 0.1 aufweist (durchschnittlich ganz unschädlich in der Praxis), als sehr gering zu bezeichnen. Auch Schleier von der Schwärzung = 0.2 ist noch nicht störend und die Platten können immer noch als genügend klar arbeitend bezeichnet werden, während Platten mit einer grösseren Schwärzung als 0.3 schon als mittelmässig schleierig zu bezeichnen wären und Schwärzungen von 0.6 und 0.7 schon sehr starke Schleier repräsentieren, welche die Copierdauer, sowie die Gradation der Negative schon stark beeinflussen.

Die Schleierbildung ist nicht nur von der Art der photographischen Bromsilberschichte abhängig, sondern ist auch eine Function der Art des Entwicklers, der Zeitdauer seiner Wirkung und der Temperatur.

Zum Beispiel gab eine gute Handelssorte einer für Porträtaufnahmen beliebten rapiden Trockenplatte, welche der Praktiker als «ein wenig schleierig» bezeichnen würde, folgende Messungsergebnisse

des Schleiers: Eisenoxalat nach 3 Minuten langer Einwirkung erzeugte Schleier mit der Schwärzung 0·13, nach 5 Minuten 0·22, nach 10 Minuten 0·25 bei einer Temperatur von 17 bis 18° C. — Aduro 1 (Brom- oder Chlorhydrochinon) gab nach 1 Minute den Schleier (Schwärzung) = 0·13, nach 2 Minuten 0·25, nach 4 Minuten 0·3, nach 5 Minuten 0·4 bis 0·5. — Hydrochinon (mit Pottasche, s. das Gutachten in der «Photographischen Correspondenz», 1899, pag. 465 u. s. f.) gab in äquivalenter Zusammensetzung nach 2 Minuten den Schleier 0·12, nach 4 Minuten den Schleier 0·4, nach 5 Minuten den Schleier 0·6 und nach 8 Minuten 0·9.

Es lassen sich auf Grund dieser Angaben charakteristische Schleiercurven mit Berücksichtigung der Temperatur und Entwicklungsdauer construieren (s. nachher), worauf ich im Septemberhefte der «Photographischen Correspondenz», 1899, pag. 529, aufmerksam machte und was von Andresen (Novemberheft der «Photographischen Correspondenz», 1899, pag. 635) als wichtig für die Prüfung von Entwicklersubstanzen anerkannt wurde.

Construction der charakteristischen Curve oder Schwärzungscurve.

Um die Beziehungen zwischen den Belichtungszeiten, respective Lichtmengen und der hiedurch bedingten Reduction photographischer Platten im Entwickler übersichtlich auszudrücken, wird am besten der Weg der graphischen Darstellung eingeschlagen, und zwar in der von Hurter und Driffield angegebenen Art und Weise.

Man ertheilt einer photographischen Platte mit der Normallampe eine Reihe verschieden starker Belichtungen, wobei die successive einwirkenden Lichtintensitäten eine geometrische Reihe bilden, und trägt in ein Coordinatennetz die Logarithmen dieser Intensitäten (relative der Lichtmengen) als Abscissen, die entsprechenden Schwärzungszahlen (Logarithmen der Undurchlässigkeit der Silberschichten gegen Licht) als Ordinaten ein und verbindet die gefundenen Punkte durch eine Curve.

Die so erhaltene Curve nennt man «charakteristische Curve» oder «Schwärzungscurve» einer photographischen Platte. Das steilere oder mässigere Ansteigen dieser Curve repräsentiert die «Gradation» der Platte.

Das von mir vorhin erläuterte Sensitometersystem gestattet ebenso bequem als präzise die Construction der Schwärzungscurve, wenn man das Coordinatennetz, Tafeln I bis IX¹⁾, benützt. Als Abscissen sind die Grade des Scheiner'schen Sensitometers eingetragen beim Benzinkerzenabstand 1 m und 1 Minute Exposition im Scheiner'schen Sensitometer, ferner bei $\frac{1}{2\cdot94}$ m Lichtabstand und 1 Minute langer, sowie 14 Minuten 24 Secunden dauernder Belichtung. In der Regel findet man mit einer Belichtung von 1 Minute bei $\frac{1}{2\cdot94}$ m Lichtabstand vollkommen das Auslangen. Man misst die Schwärzung der Felder Nr. c, b, a, 1 bis 20 und trägt an den bezeichneten Stellen die ermittelten Schwärzungszahlen als Ordinaten auf.

Auf diese Weise ist zum Beispiel in Tafel I dargestellt, wie eine Bromsilbergelatine-Trockenplatte des Handels (Schattera-Platte) nach 3 bis 10 Minuten langer Entwicklung im Eisenoxalat-Entwickler progressiv geschwärzt wird. Ganz ähnlich verhielten sich bei meinen Proben Schleussner-Platten.

Man ersieht aus dem Beginne der Curven, dass die Plattensorte, deren Schwärzungscurve in Tafel I dargestellt ist, sich etwas schleierig entwickelt, während zum Beispiel die in Tafel II und III gezeichneten Curven auf grosse Klarheit (Schleierlosigkeit) der Schichte deuten.

¹⁾ In diesen, vorliegender Abhandlung beigegebenen Tafeln wurde wegen des Platzersparnisses mit Sensitometer-Nummer 12 links) begonnen; bei meinem Original-Coordinatennetz ist mit 20° Scheiner bei 1 m Abstand (im Nullpunkte des Coordinatennetzes) begonnen worden.

Tafel IV zeigt das Verhalten einer guten Bromsilberplattensorte des Handels, welche mit Hydrochinon-Pottasche-Entwickler¹⁾ hervorgerufen war. Es ist eine Erfahrungsthatsache, dass dieser Entwickler viel mehr zu Schleier neigt, als zum Beispiel Oxalatentwickler. Schon bei 4 Minuten langer Entwicklung war bei meiner Versuchsplatte der Schleier merklich, nach 10 Minuten aber schon sehr stark. Die voll ausgezogenen Curven (Tafel IV) repräsentieren die gemessenen Schwärzungen inclusive Schleier.

Da der Schleier die ganze Platte gleichmässig bedeckt, so muss berücksichtigt werden, dass die Schwärzung jedes Sensitometerfeldes in einem gewissen Verhältnisse durch die Schwärzung des Hintergrundes (Schleier) beeinflusst wird. Sei die Schwärzung des Schleiers $= s'$ und jene eines Sensitometerfeldes s'' , so muss man die Ordinate s'' um s' vermindern und erhält dann die Schwärzungscurve exclusive Schleier. Dies ist in Tafel IV durch die gestrichelten Curven gezeigt.

Es geht daraus hervor, dass die exclusive Schleier construierten Schwärzungscurven naturgemäss nicht parallel den inclusive Schleier ermittelten Schwärzungscurven verlaufen, wenn man Parallellcurven solche nennt, die in der ihnen senkrechten Richtung überall gleichen Abstand haben. Ferner geht unmittelbar hervor, dass bei gleichmässiger Entfernung einer homogenen Silberschichte (Wegschaffung durch chemische oder mechanische Mittel) von der gesamten photographischen Matrize eine Schwärzungscurve resultieren müsste, welche keineswegs parallelen Verlauf zeigt.

Da der Verlauf der Schwärzungscurve bei progressiver Belichtung die Gradation (Verlauf der Schwärzung von Licht gegen Schatten) einer photographischen Platte bezeichnet, so ist bei schleierigen Platten die Construction dieser Curve sowohl inclusive, als auch exclusive Schleier empfehlenswert.

Tafel V zeigt die Schwärzungscurven von Adurol-Entwickler (Adurol-Pottasche); die Versuche wurden an genau derselben Plattensorte wie jene mit Hydrochinon angestellt. Die voll ausgezogenen Linien zeigen die Schwärzung inclusive, die punktierten aber exclusive Schleier bei verschiedenen Entwicklungszeiten.

Nasse Jodbromcollodionplatten mit saurer Eisenvitriol-Hervorrufung zeigten bei Benzinlicht den Schwellenwert von circa 15 Secunden-Meter-Kerzen, Eosin-Bromsilbercollodion mit alkalischer Entwicklung (Albert'sche Emulsion) aber circa 4 Secunden-Meter-Kerzen. Die drei sich kreuzenden Curvensysteme, Tafel X, repräsentieren die Schwärzungscurve des nassen Jodbromcollodion mit verschieden langer Entwicklungsdauer; die beiden links liegenden, stark gekrümmten Curven zeigen den etwas unregelmässigen Gang der Eosin-Bromsilber-Collodion-Emulsion in verschieden dick gegossenen Schichten. Die Schwärzungscurve photographischer Platten besteht aus drei deutlich unterscheidbaren Theilen:

1. Das untere, anfangs stark gekrümmte und dann allmählich der Horizontalen sich nähernde Stück repräsentiert die Periode der kurzen Belichtungen oder die Periode der Unterexposition. In dieser Periode erfolgt bei Bromsilbergelatineplatten mit Hervorrufung (als Normalentwickler dient Eisenoxalat) die Schwärzung annähernd proportional der einwirkenden Lichtmenge²⁾.

2. Das nahezu geradlinige Mittelstück der Schwärzungscurven entspricht im allgemeinen der Periode der richtigen Exposition oder correcten Aufnahmezeit. In dieser Periode ist die Schwärzungszunahme der Bromsilberplatten im Entwickler annähernd proportional der Zunahme des Logarithmus der einwirkenden Lichtmenge.

¹⁾ Hydrochinon-Pottasche wurde hergestellt durch Lösen von a) 10 g Hydrochinon, 40 g Natriumsulfit, 400 cm³ Wasser; b) 20 g Pottasche und 200 cm³ Wasser. Man mischt gleiche Theile der Lösungen a und b (Eder's «Recepte und Tabellen für Photographie und Reproductionstechnik», welche an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden, 1896, pag. 12).

²⁾ Zuerst angegeben von Hurter und Driffield (Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik» 1893, pag. 20).

3. Das obere gekrümmte Ende der Curve stellt die Periode der Überexposition vor, bei welcher weitere Lichtwirkung keine merkliche Zunahme der photographischen Schwärzung herbeiführt¹⁾, was namentlich auf unserer Curve der Collodionplatten sichtbar ist, während ich bei den anderen Platten dieses Stück nicht gemacht habe.

Bei den Bromsilbergelatineplatten mittlerer Empfindlichkeit tritt nach meinen Beobachtungen die Periode der Unterexposition zwischen 0·1 und beiläufig 1 bis 3 Secunden-Meter-Kerzen und darüber ein.

Tabelle VII.

Bromsilbergelatineplatte. (Belichtet im Scheiner-Sensitometer bei $\frac{1}{3} m$ Kerzenabstand durch 1 Minute. 5 Minuten lang im Eisenoxalatentwickler entwickelt.)

Sensito- meter- Nr.	Se- cunden- Meter- Kerzen	Relative Licht- menge	Beob- achtete Schwär- zung	Schwärzung be- rechnet proportional			Sensito- meter- Nr.	Se- cunden- Meter- Kerzen	Relative Licht- menge	Beob- achtete Schwär- zung	Schwärzung be- rechnet proportional		
				der Licht- menge	dem Loga- rithmus der Licht- menge ¹⁾						der Licht- menge	dem Loga- rithmus der Licht- menge ¹⁾	
Erste Versuchsreihe							Zweite Versuchsreihe						
13	0·61	48	0·09	0·13	0·12	Weich arbeitende Edward'sche Platte	14	0·48	38	0·10	0·10	.	Kräftig und contrastreich arbeitende Platte
12	0·78	62	0·13	0·17	0·19		13	0·61	48	0·11	0·13	.	
11	0·99	79	0·20	0·22	0·26		12	0·78	62	0·16	0·17	.	
10	1·26	100	0·28	0·28 ²⁾	0·33		11	0·99	79	0·20	0·22	0·17	
9	1·60	127	0·35	0·36	0·41		10	1·20	100	0·28	0·28 ²⁾	0·26	
8	2·05	162	0·47	0·45	0·48		9	1·60	127	0·32	0·36	0·36	
7	2·61	207	0·55	0·58	0·55		8	2·05	162	0·47	0·45	0·45	
6	3·3	264	0·69	0·74	0·62		7	2·61	207	0·52	0·58	0·55	
5	4·2	336	0·77	0·94	0·69		6	3·3	264	0·60	0·74	0·64	
4	5·4	428	0·81	1·20	0·76		5	4·2	336	0·77	0·94	0·73	
3	6·9	545	0·89	.	0·84		4	5·4	428	0·85	1·20	0·83	
2	8·3	695	0·92	.	0·91		3	6·9	545	0·95	.	0·92	
1	11·2	886	0·95	.	0·98		2	8·3	695	1·04	.	1·02	
a	14·3	1130	1·00	.	1·04		1	11·2	886	1·10	.	1·11	
b	18·2	1440	1·06	.	1·11	a	14·3	1130	1·19	.	1·21		
c	23·2	1830	1·10	.	1·19	b	18·2	1440	1·25	.	1·30		
						c	23·2	1830	1·36	.	1·39		

¹⁾ Berechnet nach den Formeln:

$$\text{Schwärzung} = 0·68 \log K + 0·26 \text{ (1. Reihe)}$$

$$\text{Schwärzung} = 0·89 \log K + 0·17 \text{ (2. Reihe)}$$

wobei K die Secunden-Meter-Kerzen bedeutet. Die Constanten sind so gewählt, dass die Schwärzungen für ein möglichst grosses Stück der Schwärzungscurven angenähert dargestellt werden.

²⁾ Als Ausgangspunkt für die Berechnung der proportionalen Schwärzung gewählt.

³⁾ Von da ab nicht übereinstimmend.

Dann kommt ein annähernd gerades Stück der Curve (Periode der normalen Exposition), welche bis 20 Secunden-Meter-Kerzen sich erstreckt; dann biegt sich die Curve (nähert sich der Periode der Überexposition). Diese Zahlen sollen nur als Beispiel gelten, haben aber keine absolute Giltigkeit, weil sie mit der Entwicklungsart schwanken.

Die vorstehende Tabelle VII gibt einige Messungsbefunde bei einer gangbaren englischen (A) und österreichischen (B) Bromsilbergelatineplatte und der Periode der Unterexposition und normalen Belichtung.

¹⁾ Daran schliesst sich die Periode der Solarisation (s. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», Bd. II, 2. Aufl., pag. 72), auf welche an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll.

Setzt man die Schwärzung bei Nr. 10 als Einheit und berechnet daraus die Schwärzungen der anderen Nummern proportional der einwirkenden Lichtmenge, so ergibt sich:

1. dass die geringen Schwärzungen (an den Stellen geringster Lichtwirkung) so ziemlich im geraden Verhältnisse mit der einwirkenden Lichtmenge wachsen (Periode der sehr kurzen Belichtung, sogenannte Unterexposition).

2. An den Stellen stärkerer Lichtwirkung, das ist bei den stärker geschwärzten Nummern des Sensitometers, wächst die Schwärzung der Bromsilberplatten im Entwickler annähernd proportional dem Logarithmus der einwirkenden Lichtmenge (Periode der richtigen Exposition). Bei sogenannten weich (zart) arbeitenden Trockenplatten ist dabei der Proportionalitätsfactor klein, bei hart, kräftig und contrastreich arbeitenden Platten ist er grösser, die Curve steigt steiler auf. Dies geht aus meinen in Tabelle VII mitgetheilten Opacitätsmessungen klar hervor.

Es gibt Plattensorten, welche ziemlich lange sich in der Periode der Unterexposition bewegen. Diese werden mit verlängerter Belichtung nur sehr langsam die im photographischen Negativprocesse nöthige Schwärzung erlangen. Solche Platten geben bei kurzen Belichtungen nur dünne, flau Negative. Die hohe Sensitometerempfindlichkeit entspricht in diesem Falle keineswegs einer guten Lichtempfindlichkeit bei der Herstellung photographischer Halbtonbilder in der Camera. Diese Eigenthümlichkeit verschiedener Sorten von photographischer Gelatine-Emulsion hängt in erster Linie von der molecularen Form des Bromsilbers (dem Reifezustand) ab und steht auch in Beziehung zu seinem Verhalten gegen das Spectrum; alle Formen von Bromsilber oder Jodbromsilber, welche in meiner früheren Abhandlung: «Über das Verhalten der Silberhaloidverbindungen gegen das Sonnenspectrum» (vergl. pag. 1, Theil I, dieser Abhandlungen) durch flach gezeichnete, wenig ansteigende Curven der Spectralwirkung (Sonnenspectrum) gekennzeichnet wurden, weichen auch stark von der normalen Schwärzungcurve ab; sie haben die Tendenz, im Stadium der Unterexposition zu bleiben, trotzdem ihr Schwellenwert klein oder das, was man gewöhnlich als «Lichtempfindlichkeit» bezeichnet, ziemlich gross ist.

Hurter und Driffield's Methode der Bestimmung der «Inertia».

Hurter und Driffield leiten die Empfindlichkeit der Platte aus der Schwärzungcurve ab. Sie führen das gerade Stück der Curve nach unten fort, bis es die untere Scala, welche die wirkenden Secunden-Meter-Kerzen angegeben enthält, schneidet. Die Zahl, welche man in diesem Schnittpunkte abliest, wird «Inertia»¹⁾ (Trägheit, Beharrungsvermögen) genannt.

Die Inertia kann mit Hilfe des Scheiner'schen Photometers und meines Coordinatennetzes unter Benützung der Tabelle I leicht bestimmt werden. Ich fand sie zum Beispiel bei gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten des Handels 0.7, bei unempfindlichen 1.5 bis 2 Secunden-Meter-Kerzen, jedoch ergaben sich bei meinen Versuchen der Bestimmung der Inertia grosse Schwankungen und Unsicherheiten.

¹⁾ Hurter und Driffield construierten einen Actinograph (Apparat zur Bestimmung der Expositionszeit) mit gewissen Constanten und Berücksichtigung von Objectivblenden, Plattenempfindlichkeit, Helligkeit des Tageslichtes etc. Diese empirische «aktinographische Zahl» zu ihrem Aktinographen finden Hurter und Driffield, indem sie mit der Inertia-Zahl in 35 dividieren. Also ergeben zum Beispiel Rapidplatten von der Inertia 0.7 den Wert $35:0.7=50$ als aktinographische Zahl (vergl. Rae, Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 58).

Die aktinographische Zahl wird in «Phot. News», 1896, pag. 463, auf das Warnerke'sche Sensitometer (s. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», Bd. I, 1. Hälfte, pag. 429, 2. Aufl.) bezogen. Meine eigenen Untersuchungen ermöglichen die Reduction der Warnerke'schen Grade auf Grade des Scheiner'schen Sensitometers (s. Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 44, soweit überhaupt bei der Verschiedenheit der Principien diese Arten der Sensitometerreduktionen möglich sind. Leider sind die Scalen des Warnerke-Sensitometers durch Fabrikations-Ungenauigkeiten ungleichartig. In meiner folgenden Tabelle sind Warnerke-Scalen von mittlerer Transparenz einbezogen. Die englischen Trockenplattenfabrikanten benützen, wie ich durch Parallelversuche feststellte, Warnerke-Sensitometer, welche mit den stärker transparenten käuflichen Scalen dieser Art ausgestattet sind, so dass man eine um circa 3 bis 4° Warnerke höhere Sensitometeranzeige erhält; zum Beispiel zeigen

Diese Unsicherheit war mir befremdend, denn auf die Bestimmung der Inertia legen Hurter und Driffield den grössten Wert; sie geben an, dass der Schnittpunkt der Verlängerung des geraden Theiles der Schwärzungcurve mit der Abscisse (Logarithmus der Lichtmenge) constant sei und praktisch unabhängig von der Länge der Entwicklungsdauer; nach Hurter und Driffield soll der geradlinige Theil der Curve, welche Neigung er auch immer gemäss der variablen Entwicklungszeit haben mag, in seiner Verlängerung die Abscisse im selben Punkte schneiden.

Die Experimente, welche Hurter und Driffield (a. a. O.) beschrieben, scheinen diese Ansicht zu bestätigen.

Nach meinen Versuchen ist die Lage der Inertia aber keineswegs constant¹⁾, wenn man die Entwicklungsdauer innerhalb der in der praktischen Photographie üblichen Grenze von 3 bis 10 Minuten variiert.

Dies ergibt sich aus der Besichtigung der von mir ermittelten und in beigegebenen Tafeln I bis XVI reproducirten Schwärzungscuren unmittelbar und kann an denselben leicht ausconstruiert werden.

Da die Inertia nicht nur bei geänderter Entwicklungszeit, sondern auch bei anderen Temperaturen eine variable Grösse ist, so kann ich der Eruiierung derselben nicht jene Bedeutung für die Sensitometrie zuerkennen, welche ihr Hurter und Driffield zuschreiben.

die extrarapiden Films der Eastman-Comp. in London 15 bis 16° Scheiner, was bei meinem Warnerke-Sensitometer circa 25° Warnerke entspricht, während sie an dem von der Eastman-Comp. verwendeten Sensitometer 30° Warnerke zeigen. Um annähernde Reductionstabellen der Empfindlichkeitsangabe nach aktinographischen Zahlen auf Scheiner- und Warnerke-Grade in der erwähnten Grenze zu ermöglichen, gebe ich folgende Tabelle:

Tabelle VIII.

Scheiner-Grade	Hurter und Driffield's aktinographische Zahl	Warnerke-Grade	
		Scalen mittlerer Transparenz	Scalen grösserer Transparenz
c	3.2	8	11
b	4.0	9	12
a	5.0	10	13
1	6.5	11	14
2	8	12	15
3	10	13	16
4	13	14	17
5	16	15	18
6	20	16	19
7	26	17	20
8	32	18	21
9	40	19	22
10	52	20	23
11	60	21	24
12	80	22	25—26
13	100	23	26—27
14	130	24	27—28
15	160	25	28—29
16	200	26	29—30
17	260	27	30—31
18	320	28	31—32

¹⁾ Die Abweichung meines Befundes von jenem Hurter und Driffield's dürfte darin liegen, dass Hurter und Driffield's Methode zur Bestimmung der Schwärzungcurve weniger genau als die von mir eingeschlagene Methode ist, somit die existierenden Abweichungen von Hurter und Driffield nicht bemerkt wurden.

Die Entwicklungsconstante.

Die Schwärzungcurve wird von Hurter und Driffield auch benützt, um zu bestimmen, wie lange man eine Bromsilberplatte entwickeln muss, um eine bestimmte Neigung des geraden Theiles der Schwärzungcurve zu erzielen.

Der Neigungswinkel (α) des geraden Stückes der Schwärzungcurve zur Abscisse bestimmt die Gradation der Platte. Bei correcter Wiedergabe des Helligkeitswertes bei einer Halbtonphotographie ist $\alpha = 45^\circ$ oder $\tan \alpha = 1$, die Schwärzung wächst für jeden Scheiner-Grad um $\log 1.27 = 0.105$ (vergl. pag. 69 dieser Abhandlungen).

Die Tangente des Neigungswinkels nennen Hurter und Driffield «Entwicklungsconstante» oder «Entwicklungsfactor». Ist dieselbe grösser als 1, so sind die Contraste gesteigert, das heisst, die Platte arbeitet härter. Auf diese Weise kann man die Gradation schätzen und es genügt die graphische Construction zur Ermittlung des Entwicklungsfactors.

Kennt man diese Constante (den Entwicklungsfactor) für eine Entwicklungszeit, so kann man mittelst einer Näherungsformel Hurter und Driffield's¹⁾ annähernd die Zeit bestimmen, welche zur Erreichung einer anderen Constante nöthig ist²⁾. Wir wollen hier zunächst von dieser Anwendung des Entwicklungsfactors absehen und erwähnen bloss seine Bestimmungsmethode, weil sie in englischen Fachkreisen bei Begutachtung von Plattensorten mitunter angegeben wird.

Vollständige Empfindlichkeitsbestimmung einer photographischen Platte.

Die vorhin geschilderten Methoden liefern alle Daten, welche zur vollständigen Empfindlichkeitsbestimmung nach Schwarzschild's Vorschlag³⁾ erforderlich sind. Man muss zunächst die Schwärzungcurve bestimmen; ferner muss man die Abweichungen vom Reciprocitätsgesetze für die betreffende Plattensorte bestimmen, indem man ermittelt, bei welchen Expositionszeiten zwei verschiedene Lichtquellen von bekanntem Helligkeitsverhältnisse auf der Platte gleiche Schwärzungen hervorbringen (Bestimmung des Exponenten p aus der auf pag. 62 erwähnten Formel $\lambda = i \cdot t^p$).

Um zu jeder Lichtintensität i_0 die zugehörige Zeit, welche zur Erzeugung einer bestimmten Schwärzung erforderlich ist und umgekehrt berechnen zu können, bedarf man der Kenntniss der Abscisse σ_0 der betreffenden Schwärzung in der Schwärzungcurve und des Exponenten p . Sind beide bekannt, so lassen sich beide Aufgaben lösen durch die Schwarzschild'schen Formeln

$$\log t_0 = \sigma_0 - \frac{1}{p} \cdot \log i_0$$

und

$$\log i_0 = p \cdot \sigma_0 - p \cdot \log t_0.$$

Hiebei ist angenommen, dass die Wirkungsweise des Entwicklers eine genau bekannte und keinen Schwankungen unterworfen ist.

¹⁾ Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1893, pag. 21 und 1899, pag. 194. Vergl. auch Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», Bd. II (2 Aufl.), pag. 5.

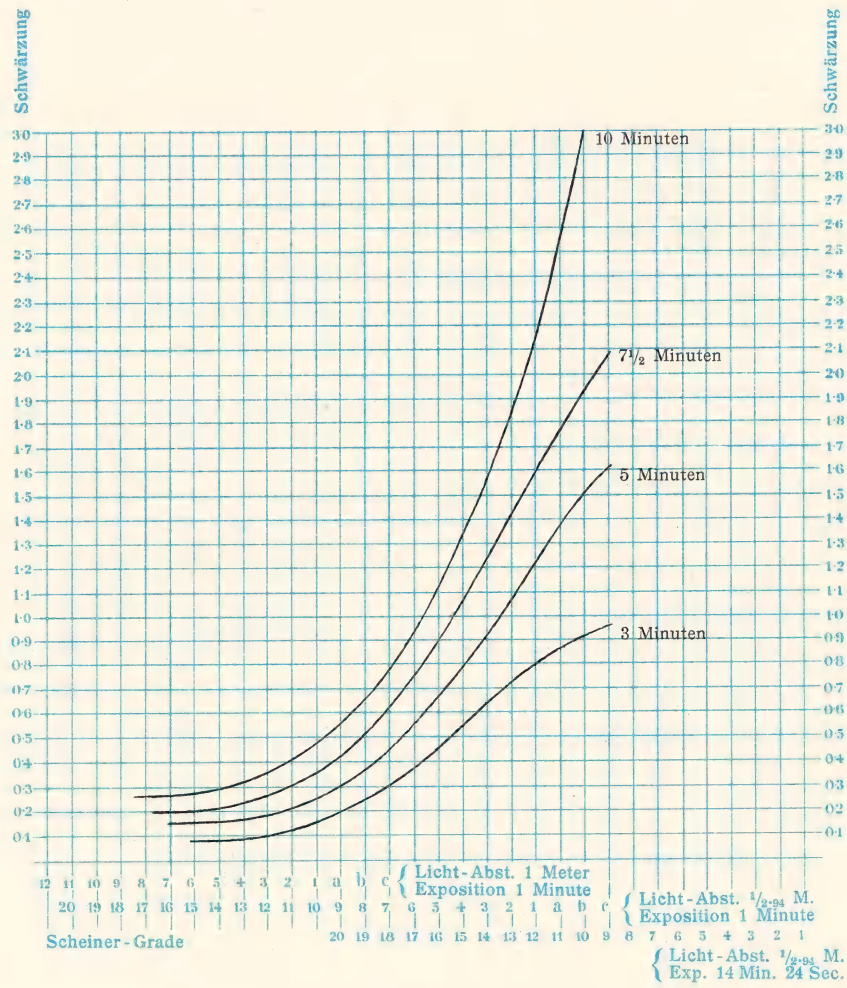
²⁾ Hurter und Driffield führen an, dass das photographische Bromsilberbild im allgemeinen bei lang andauernder Entwicklung einer oberen Dichtigkeitsgrenze (Maximalschwärzung) zustrebt. Das Gesetz über den Zusammenhang der verschiedenen Schwärzungen und der Länge der Entwicklungszeit (t) wurde von Hurter und Driffield durch die Formel

$$D_f = D (1 - at)$$

ausgedrückt, worin D_f die Schwärzung nach einer f Minuten langen Entwicklung, D die mögliche Maximalschwärzung und a eine Constante bezeichnet, welche für die von den Genannten benützten englischen Bromsilbergelatineplatten den Zahlenwert 0.9015 hatte (Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 194).

³⁾ «Photographische Correspondenz», 1899, pag. 399.

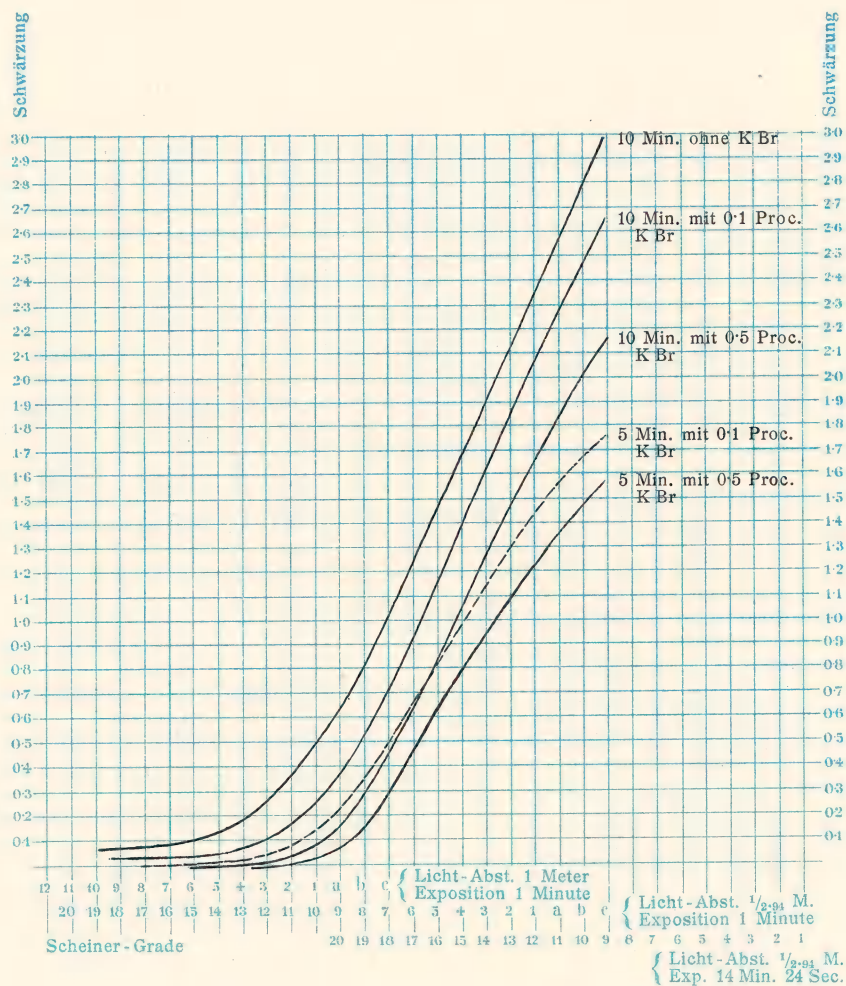
Schwärzungscurven photographischer Platten.



Einfluss der Entwicklungsdauer bei Oxalat auf Gradation und Dichte einer Schattera-Platte.

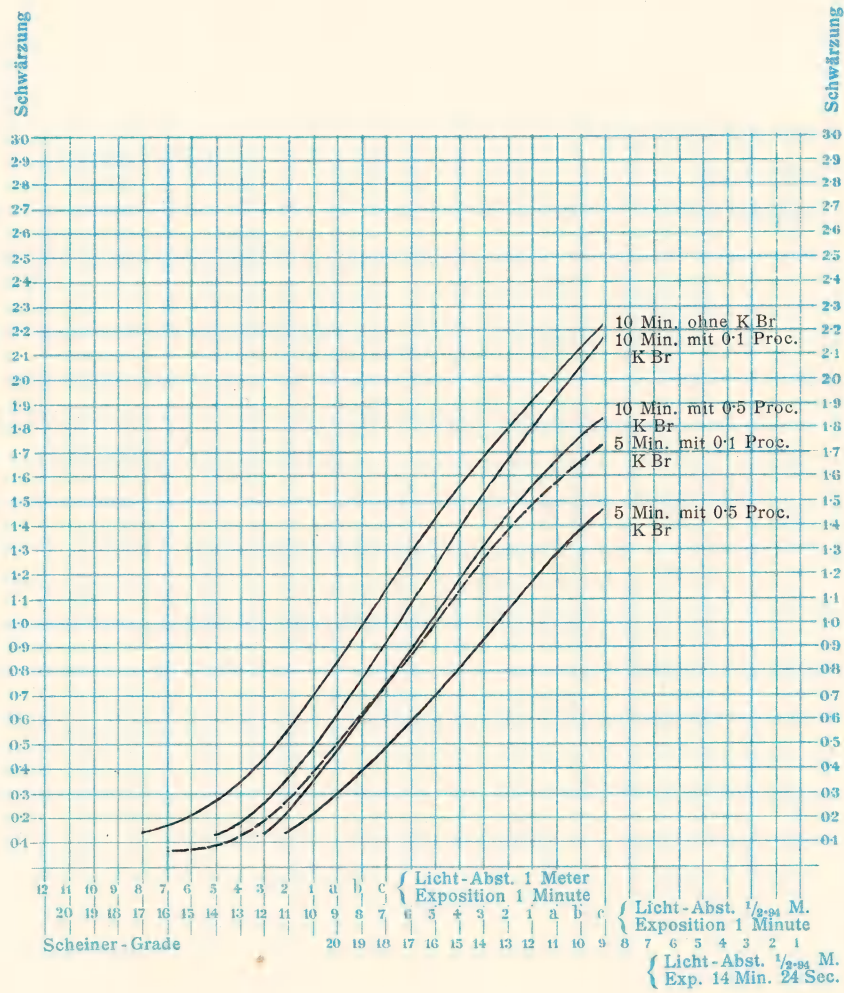


Schwärzungskurven photographischer Platten.



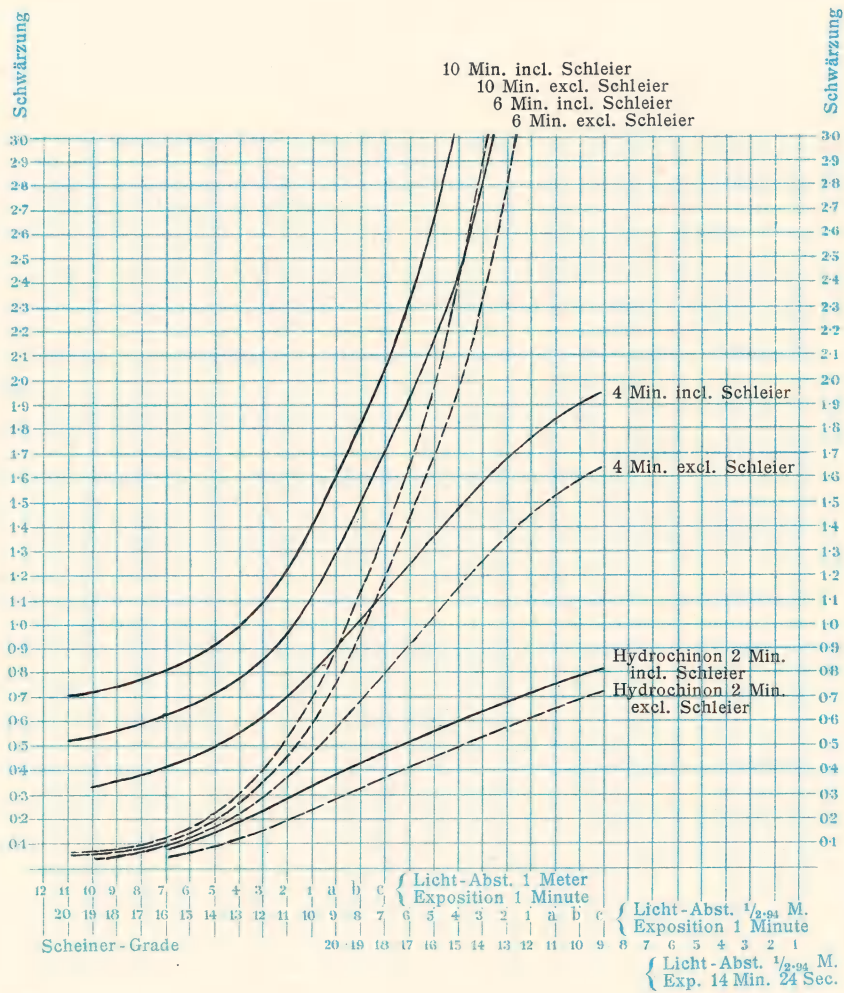
Einfluss der Entwicklungsdauer und des Bromkalium-Zusatzes bei Oxalat-Entwicklung auf Schleussner-Platten.

Schwärzungscurven photographischer Platten.



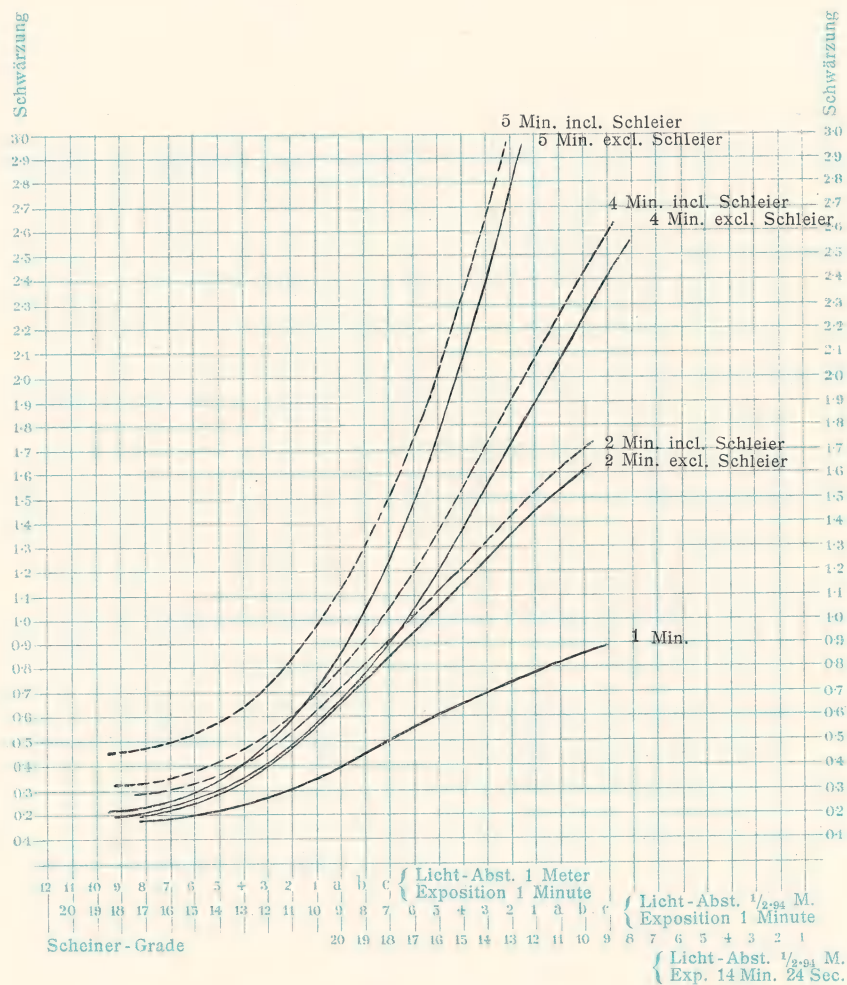
Einfluss der Entwicklungsdauer und des Bromkalium-Zusatzes bei Oxalat-Entwicklung auf Edwards-Platten (zugleich mit den in Tafel II dargestellten Platten entwickelt).

Schwärzungscurven photographischer Platten.



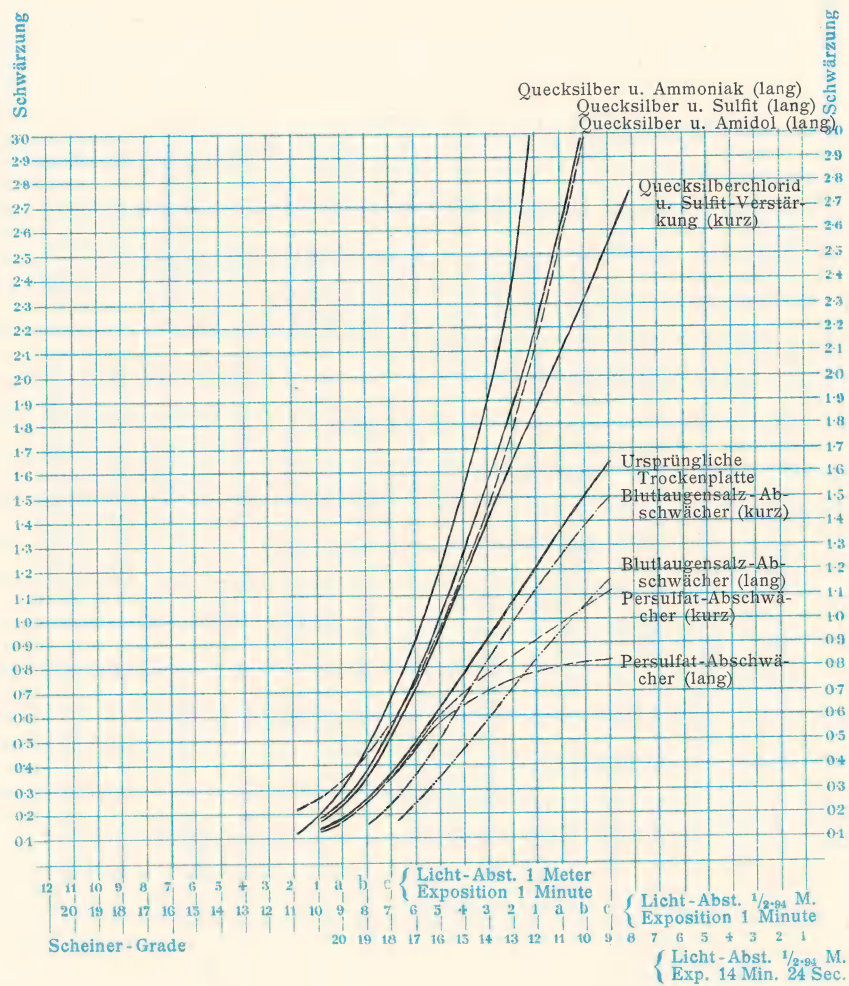
Einfluss von Hydrochinon-Pottasche-Entwickler (Temp. 25° C) bei verschiedener Entwicklungsdauer auf
Schleussner-Platten.

Schwärzungscurven photographischer Platten.



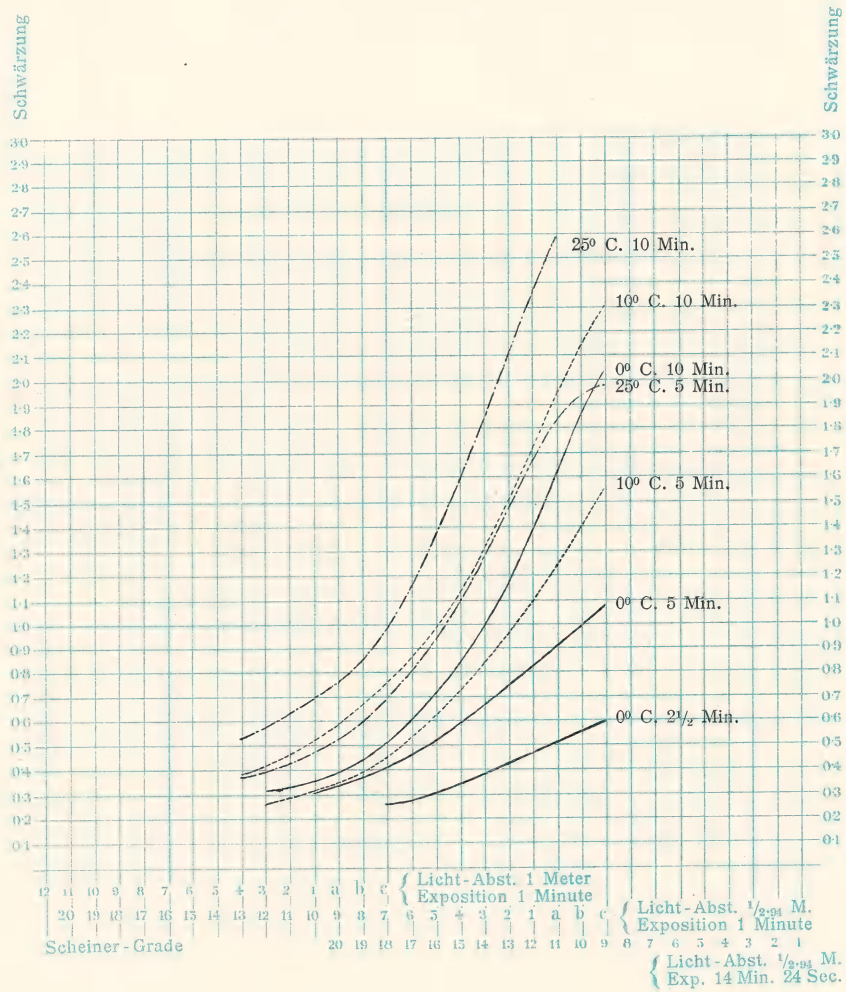
Einfluss von Adurol-Entwickler bei verschiedener Entwicklungsdauer auf Schleussner-Platten (zugleich mit den Platten, Tafel IV, entwickelt).

Schwärzungscurven photographischer Platten.



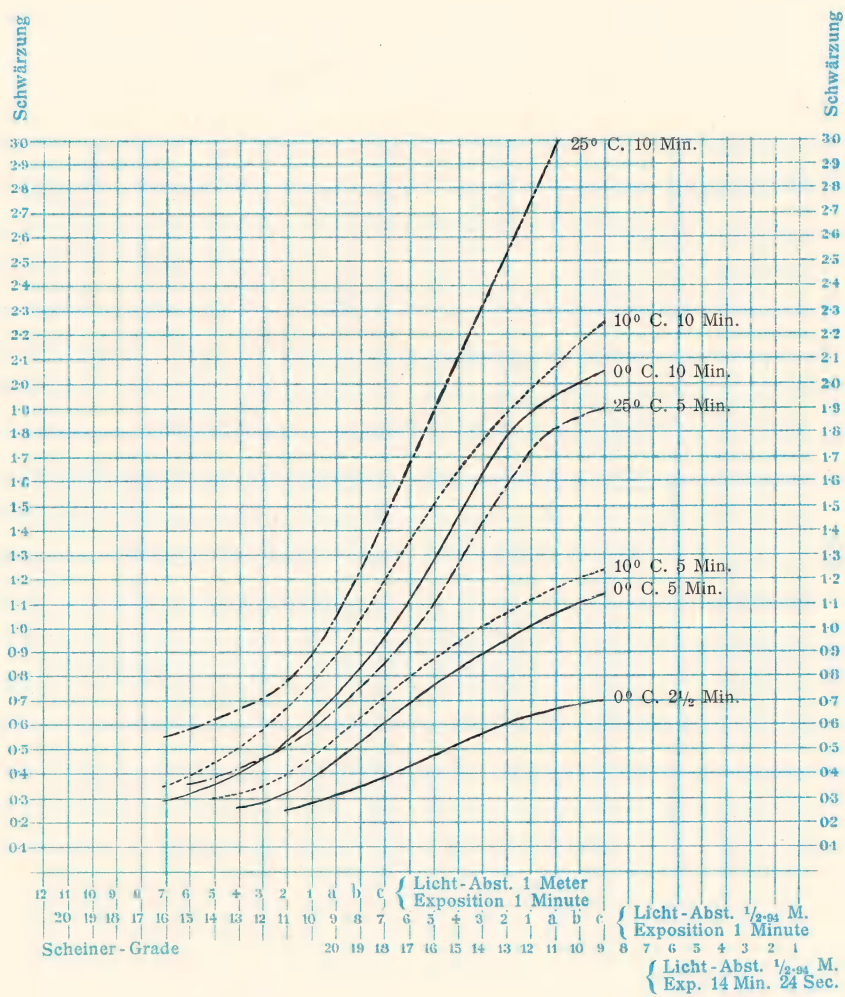
Wirkung verschiedener Verstärker und Abschwächer auf die Gradation von photographischen Platten.

Schwärzungscurven photographischer Platten.



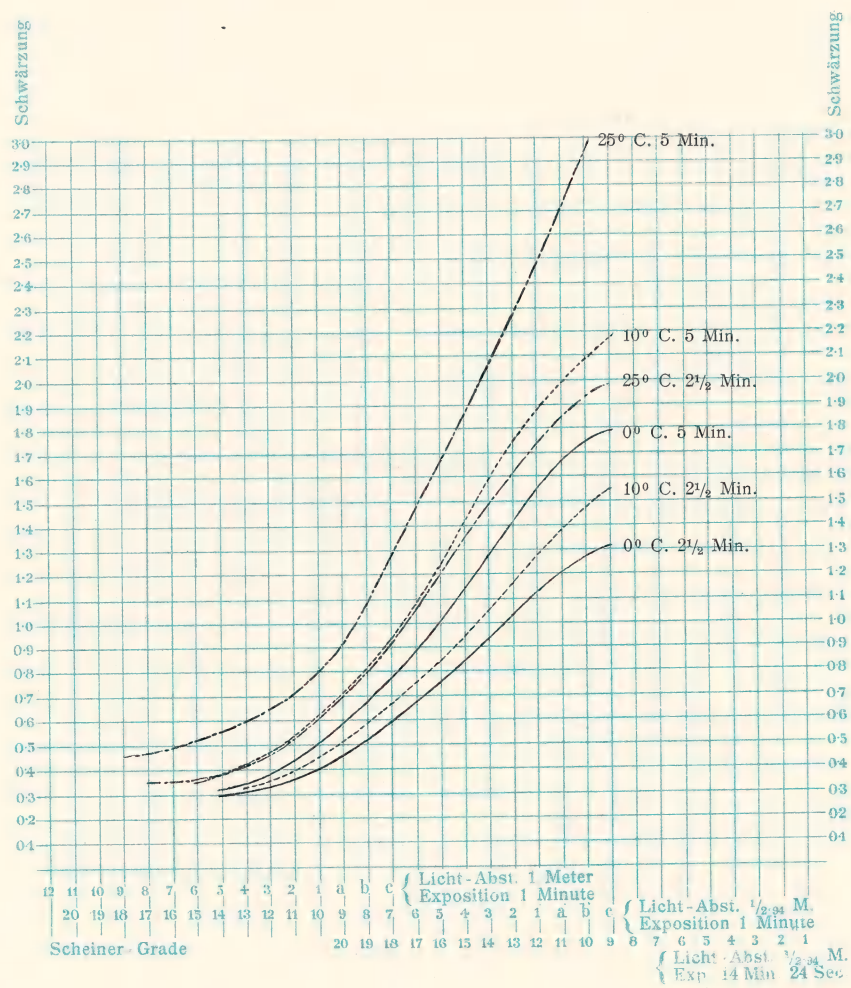
Wirkung von Eisenoxalat-Entwickler auf Bromsilber-Gelatine-Platten bei verschiedenen Temperaturen.

Schwärzungscurven photographischer Platten.



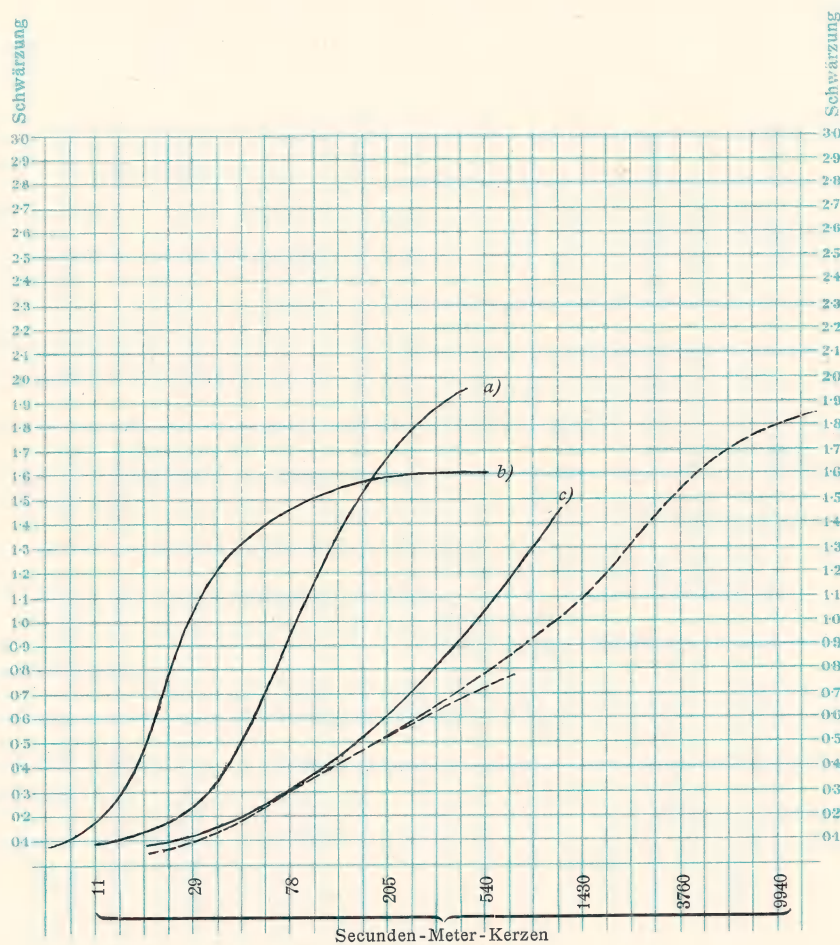
Wirkung von Pyrogallol-Soda-Entwickler auf Bromsilber-Gelatine-Platten bei verschiedenen Temperaturen.

Schwärzungscurven photographischer Platten.



Wirkung von Metol-Soda-Entwickler auf Bromsilbergelatine bei verschiedenen Temperaturen.

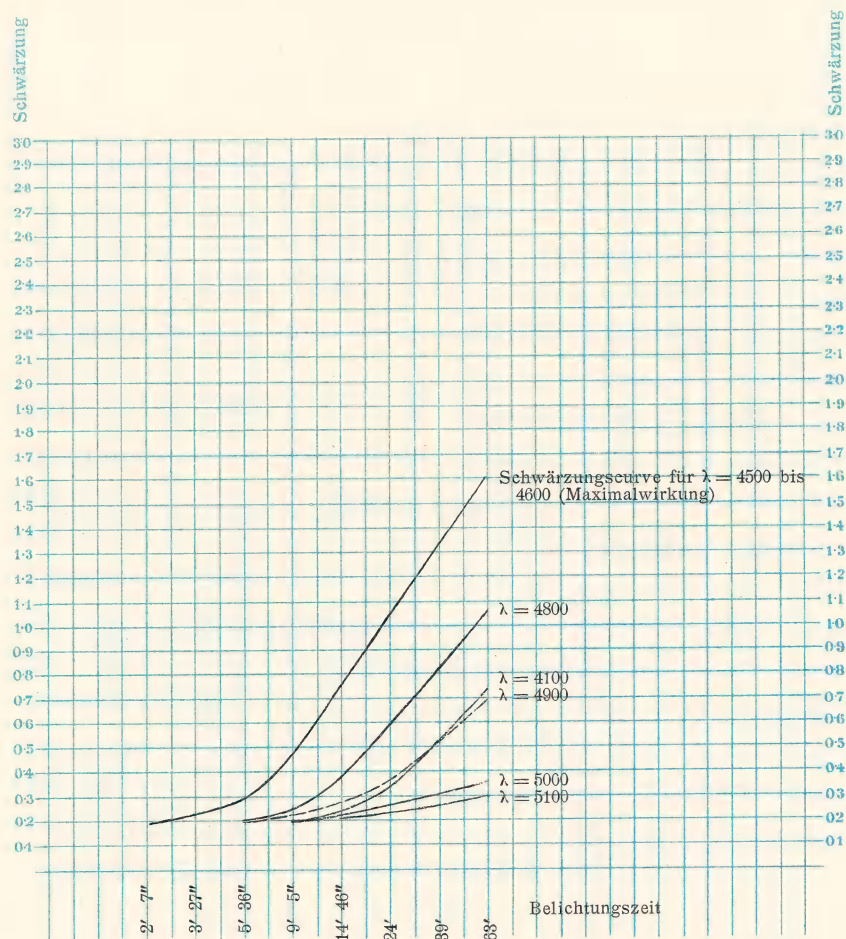
Schwärzungscurven photographischer Platten.



Orthochromatische Collodion-Emulsion und nasse Collodionplatten.

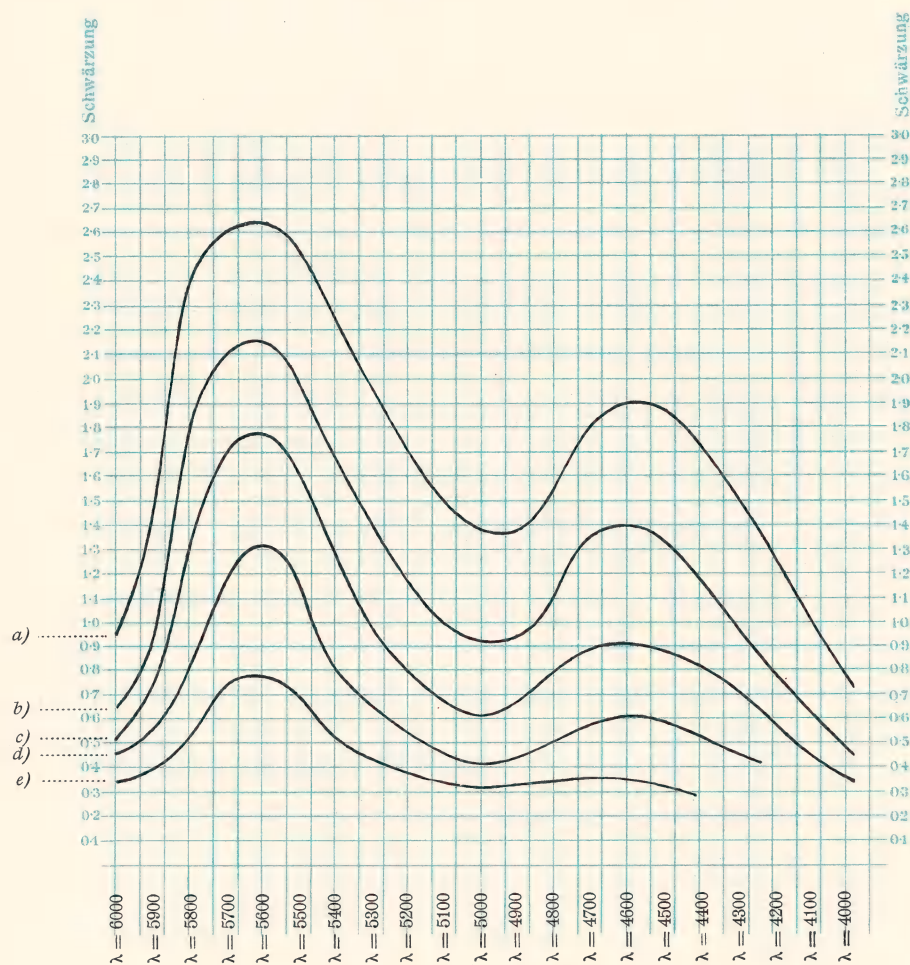
- a) dick gegossen, kurz entwickelt (mit Glycin); b) dünner gegossen, lang entwickelt;
c) nasses Jodbromcollodion (saurer Eisenvitriol-Entwickler).

Schwärzungscurven photographischer Platten.



Charakteristische Schwärzungscurve von Bromsilbergelatine unter dem Einflusse von Spectralstrahlen verschiedener Wellenlänge.

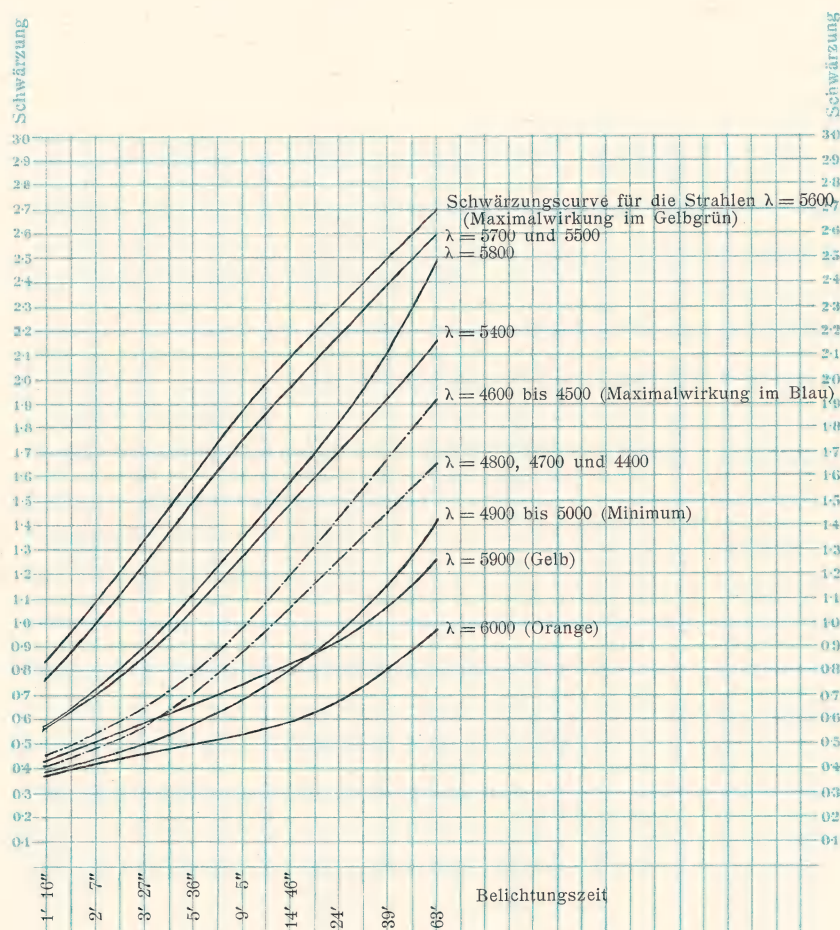
Schwärzungskurven photographischer Platten.



Empfindlichkeitskurven von Erythrosinplatten gegen das Spectrum des Gaslichtes.

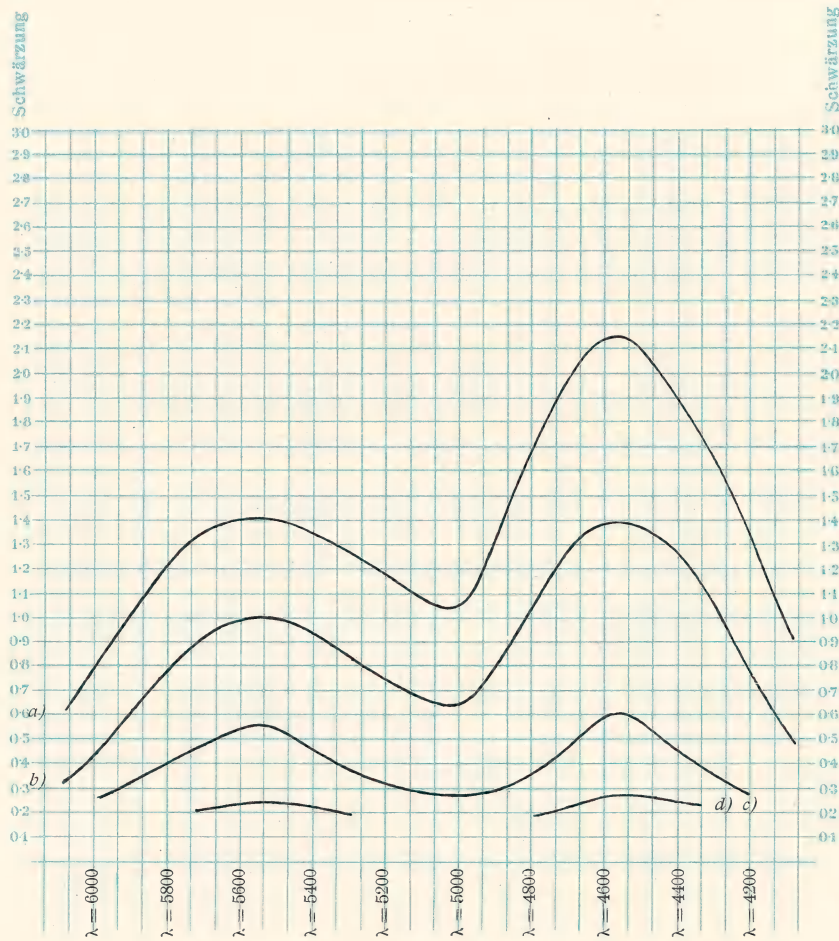
a) Belichtung 63 Min.; b) Belichtung 24 Min.; c) Belichtung 9 Min. 5 Sec.; d) Belichtung 3 Min. 27 Sec.;
e) Belichtung 1 Min. 16 Sec.

Schwärzungscurven photographischer Platten.



Spectral-Sensitometrie von Erythrosinplatten (bei Anwendung von Gaslicht).

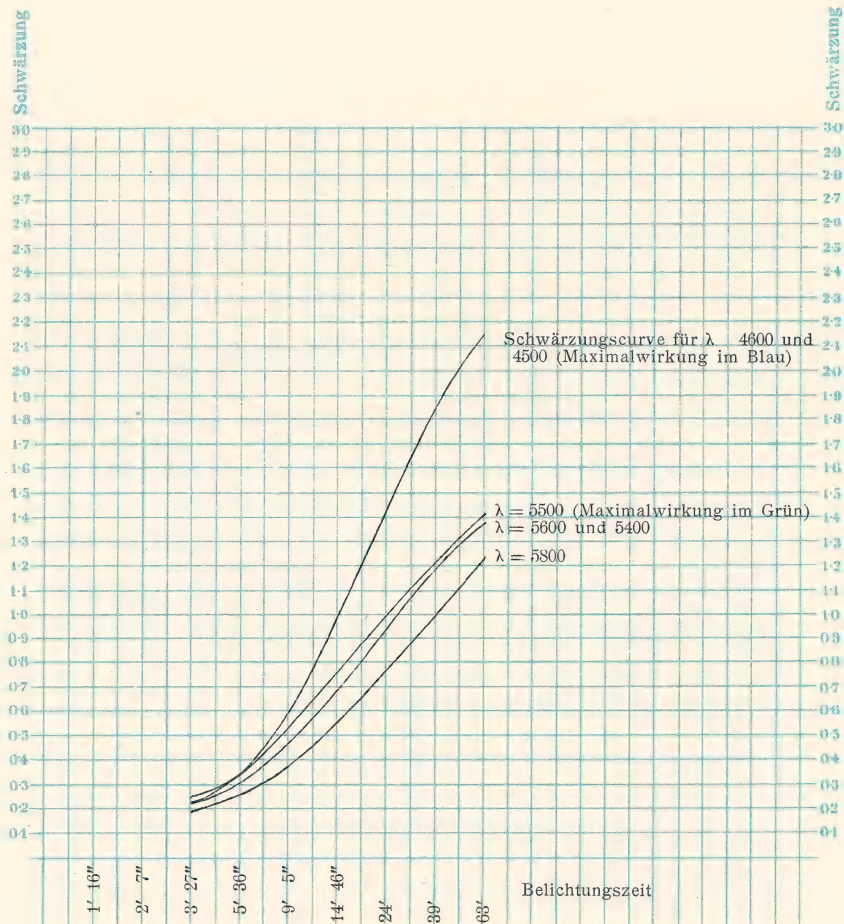
Schwärzungscurven photographischer Platten.



Empfindlichkeitscurve einer mit Congoroth sensibilisierten Bromsilber-Gelatineplatte (Gaslicht, länger entwickelt als die Platte Tafel XII und XVI).

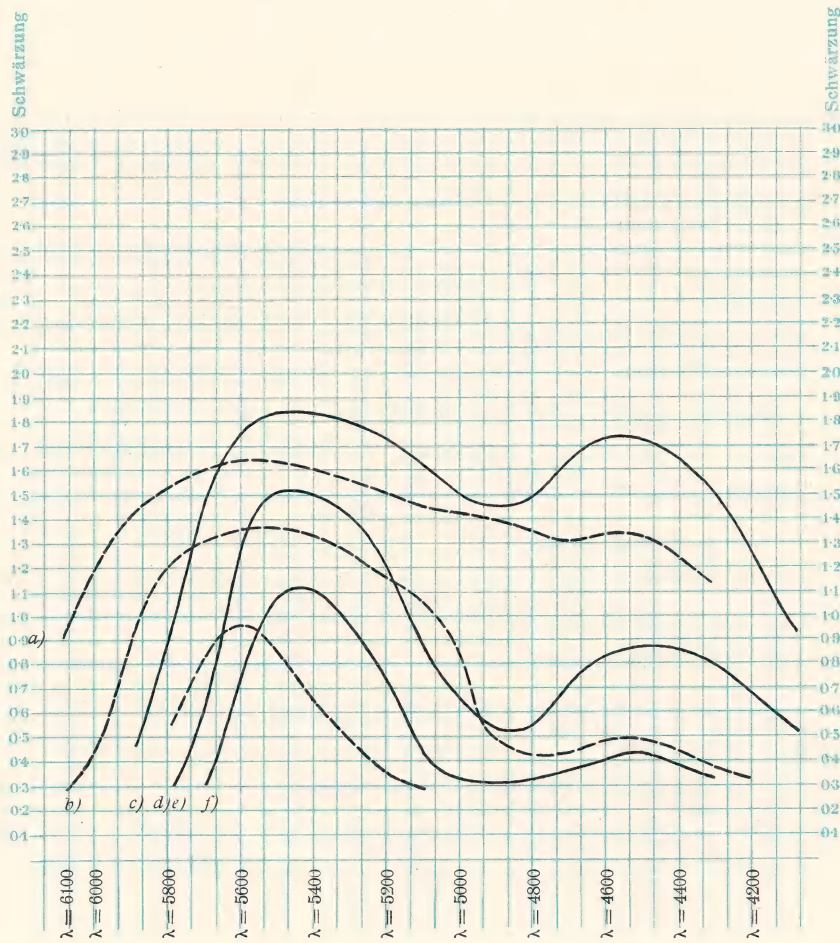
a) Belichtung 63 Min. b) Belichtung 24 Min. c) Belichtung 9 Min. 5 Sec. d) Belichtung 3 Min. 27 Sec.

Schwärzungscurven photographischer Platten.



Spectral-Sensitometrie einer mit Congoroth sensibilisierten Platte (Gaslicht, länger entwickelt als Tafel X und XI).

Schwärzungscurven photographischer Platten.



Empfindlichkeitscurven von Erythrosin-Ammoniak- und Eosin-Ammoniak-Badeplatten (Gaslicht).

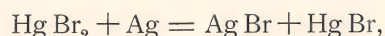
a) Erythrosin 9 Min. 5 Sec. b) Erythrosin 3 Min. 27 Sec. c) Eosin 63 Min. d) Erythrosin 1 Min. 16 Sec. e) Eosin 9 Min. 5 Sec.
f) Eosin 3 Min. 27 Sec.

Würden alle Bromsilberplattensorten sich beim Hervorrufungsprocesse gleichmässig verhalten, so wäre die Aufgabe mit einer Hervorrufungsart (zum Beispiel einem normalen Eisenoxalat-Entwickler bei 18° C. und bestimmter Entwicklungsdauer, zum Beispiel 5 Minuten) zu lösen. In der That wird dieser Vorgang von Hurter und Driffield empfohlen.

Leider entwickeln sich aber die Bromsilbergelatineplatten selbst in einem und demselben Entwickler verschieden rasch, was von der Härte der Gelatineschicht (Qualität der Gelatine, Gehalt an Alaun, Grad des Austrocknens beim Aufbewahren), sowie dem Zustande des Bromsilbers abhängt. Man erreicht bei manchen Platten nach 7 Minuten langer Entwicklung genau dieselbe Schwärzungscurve und Empfindlichkeit, wie bei anderen Platten in 5 Minuten. Deshalb halte ich es für erforderlich, dass bei der Prüfung der Platten mindestens vier Entwicklungszeiten versucht werden, zum Beispiel 2½, 5, 7½ und 10 Minuten; die dazugehörigen Schwärzungscurven sind zu construieren.

Untersuchung von Verstärkungs- und Abschwächungsmethoden photographischer Schichten auf Grund mikrophotometrischer Messungen.

Durch Anlagerung von Niederschlägen auf die Silberschichte der Negative können mittelst chemischer Doppelzersetzung Verstärkungen erzielt werden; zum Beispiel bewirkt



wobei die Bildschichte gebleicht wird¹⁾. Behandelt man sie mit Natriumsulfit²⁾, so entsteht metallisches, grauschwarzes Quecksilber und ein Theil des Bromsilbers wird gelöst; der Schlusseffect ist eine mässige Verstärkung. Ausgiebiger ist die Schwärzung mit Ammoniak³⁾ (Bildung schwarzer Mercurammonium-Verbindungen), am ausgiebigsten die Totalreduction mit starken Reductionsmitteln (zum Beispiel Diamidophenol [Amidol] und Natriumsulfit⁴⁾). Tabelle IX auf pag. 74 gibt die Übersicht der Wirkungsweise dieser Verstärker. Die von mir ermittelten Schwärzungscurven vor und nach der Verstärkung (Tafel VI) geben ein völlig klares Bild dieser Phänomene.

Die voll ausgezogene Curve 1 auf Tafel VI zeigt die Gradation der ursprünglich benützten unverstärkten Bromsilberplatten. Curven 2 und 3 zeigen den Effect der Quecksilber-Natriumsulfit-Verstärkung. Die Curve steigt steiler an, der Entwicklungsfactor ($\tan \alpha$) wächst, die Platte zeichnet mit gesteigertem Contraste. Noch etwas mehr ist das bei Ammoniakschwärzung der Fall; in beiden Fällen werden die zartesten Bildstellen weniger verstärkt, als die dichten Stellen. Merklich günstiger in dieser letzteren Beziehung wirkt die Schwärzung der durch Quecksilberbromid gebleichten Platte mit dem Amidol-Entwickler; die Wirkung kommt zwar der Natriumsulfit-schwärzung nahe, aber die zarten Bildstellen kommen besser zur Geltung⁵⁾.

In ähnlicher Weise habe ich auch die Wirkung der gebräuchlichen Abschwächer festgestellt. Tafel VII zeigt die Schwärzung durch das Gemisch von Ferridcyankalium und Fixiernatron bei geringerer und stärkerer Concentration. Es geht daraus hervor, dass hiebei die zarten Bildstellen weggeätzt werden und verloren gehen; die übrigbleibenden Bildtheile aber weisen fast dieselbe Gradation auf, wie die ursprüngliche Platte. Dies ist nur dadurch möglich, dass an den ganz dichten Stellen relativ etwas mehr Silber aufgelöst wird, als an den dünneren Bildstellen. Bei gleichartiger Auflösung (Abtragung) der Silberschichten

¹⁾ Quecksilberverstärker: 100 Theile Wasser, 2 Theile Bromkalium, 2 Theile Quecksilberchlorid.

²⁾ Lösen von 1 Theil neutralem krystallisierten Natriumsulfit in 10 Theilen Wasser.

³⁾ Ammoniak verdünnt mit 10 bis 20 Theilen Wasser.

⁴⁾ 500 Theile Wasser, 20g Natriumsulfit, 2g Amidol (= salzsaures Diamidophenol).

⁵⁾ Analoge Messungen über verschiedene andere Verstärker sind in der «Photographischen Correspondenz» (Jänner 1900), pag. 23, mitgetheilt.

Tabelle IX.

Sensito- meter- zahlen, $\frac{1}{3} m$ Licht- abstand	Opacität einer Bromsilbergelatineplatte vor und nach dem Verstärken, respective Abschwächen						
	Opacität der unver- stärkten Platte	mit Queck- silber- bromid verstärkt, mit Natrium- sulfit ge- schwächt	mit Quecksilber völlig verstärkt			mit Ferrid- cyan- kalium und Fixier- natron normal abge- schwächt	mit Ferrid- cyan- kalium und Fixier- natron stark abge- schwächt
			mit Natrium- sulfit geschwärzt	mit Ammoniak geschwärzt	mit Amidol- entwickler geschwärzt		
11	—	—	0·16	0·15	0·22	—	—
10	0·15	0·2	0·19	0·22	0·27	—	—
9	0·21	0·24	0·27	0·33	0·35	0·13	—
8	0·27	0·35	0·42	0·52	0·47	0·18	—
7	0·38	0·55	0·59	0·71	0·65	0·29	0·17
6	0·51	0·78	0·79	0·90	0·83	0·36	0·23
5	0·66	0·95	1·02	1·30	1·01	0·53	0·38
4	0·81	1·25	1·31	1·56	1·26	0·70	0·50
3	0·91	1·50	1·61	1·92	1·57	0·85	0·60
2	1·05	1·70	1·88	2·35	1·84	1·00	0·75
1	1·19	1·91	2·25	3·00	2·12	1·15	0·85
a	1·43	2·12	2·70	} ²⁾	2·60	1·30	0·96
b	1·55	2·30	3·00		3·00	1·37	1·06
c	1·65	2·70	¹⁾		³⁾	1·47	1·20

¹⁾ Total undurchsichtig.
²⁾ Ganz undurchsichtig.
³⁾ Undurchsichtig.

müsste sich die Schwärzungcurve nach der Abschwächung asymptotisch stark nähern, was aber tatsächlich nicht der Fall ist. Diese Verhältnisse sind bisher unbekannt gewesen.

Das von Lumière zuerst als Abschwächer empfohlene Ammoniumpersulfat soll merkwürdigerweise die zarten Bildstellen schonen und nur die dichten Silberpartien auflösen. In der That geht dies aus den Curven, Tafel VI, klar hervor. Die Platten werden durch das Abschwächen weicher und zarter.

Tabelle X.

**Wirkung des Ammoniumpersulfat - Abschwächers
auf Emulsionsnegative.**

Scheiner- Grade bei $\frac{1}{3} m$ Lichtabstand und 1 Minute Belichtung	Ursprüngliche Schwärzung der Schichte	Schwärzung nach kurzer Behandlung mit 3% igem Persulfat	Schwächung nach dem Trocknen und nochmaligem Abschwächen der vorigen Platte
10	0·22	0·20	0·19
9	0·25	0·23	0·23
8	0·30	0·28	0·27
7	0·40	0·40	0·39
6	0·53	0·50	0·50
5	0·67	0·62	0·60
4	0·81	0·65	0·65
3	0·91	0·78	0·74
2	1·05	0·88	0·77
1	1·19	0·93	0·79
a	1·43	0·99	0·83
b	1·55	1·06	0·84
c	1·65	1·15	0·85

Die dichten Stellen verflachen sich aber rasch und verlieren an Abstufung. Die Opacitätsmessungen (s. Tabelle X auf pag. 74) geben klaren Aufschluss.

Diese Tabelle X zeigt die ursprüngliche Dichte (Schwärzung) eines Streifens von Bromsilbergelatine, welcher im Sensitometer belichtet, entwickelt, fixiert und getrocknet wurde. Die dritte Colonne zeigt die Abnahme der Schwärzung in 3%iger Ammoniumpersulfatlösung; es wird an den dünneren Stellen fast gar kein Silber gelöst; erst bei der Schwärzung 0·5 bis 0·7 beginnt stärkere Wirkung, welche bei den stärkeren Schwärzungen unverhältnismässig stark auftritt. Bei den dichtesten Stellen (Nr. *a* bis *c*) sind bei längerer Einwirkung des Persulfates sogar die anfänglich sehr starken Schwärzungsunterschiede nahezu ganz zum Verschwinden gebracht und statt gut graduierten Abstufungen macht sich Monotonie in der Gradation geltend.

Tabelle XI.

Wirkung des Blutlaugensalz-Abschwächers auf ein stark schleieriges Negativ, dessen Schleier die Opacität 0·67 hatte.

Scheiner-Grade bei $\frac{1}{3}m$ Licht- abstand und 1 Minute Belichtung	Schwärzung der ursprünglichen schleierigen Platte	Schwärzung nach dem Abschwächen mit Ferridcyankalium und Fixiernatron bis zum Verschwinden des Schleiers	Differenz der Schwärzung vor und nach dem Abschwächen
19	0·75	—	—
18	0·77	—	—
17	0·80	—	—
16	0·83	0·23	0·60
15	0·85	0·29	0·56
14	0·88	0·34	0·54
13	1·00	0·37	0·63
12	1·05	0·46	0·59
11	1·22	0·60	0·62
10	1·36	0·73	0·63
9	1·60	0·87	0·53
8	1·83	1·00	0·83
7	1·99	1·16	0·83
6	2·20	1·36	0·84
5	2·6	1·57	1·03
4	3·0	1·76	1·24
3	} undurchsichtig	1·89	—
2		2·10	—
1		2·30	—
<i>a</i>		2·60	—
<i>b</i>		3·00	—
<i>c</i>		undurchsichtig	—

Beseitigung des Schleiers durch Abschwächungsmittel.

Nach dem Gesagten ist unmittelbar klar, dass Persulfat zur Beseitigung des Schleiers von photographischen Platten nicht gut dienen kann, weil es die Gradation an den dichten Stellen zerstört, ohne den schwächeren, über die ganze Plattenfläche sich erstreckenden Schleier rechtzeitig zu zerstören.

Das Ferridcyankalium und Fixiernatron dagegen ist sehr geeignet. Es hinterlässt nach dem Wegbeizen des Schleiers ein Silberbild, welches eine genügend correcte Gradation aufweist.

Vorstehende Tabelle XI zeigt, dass der Ferridcyan-Abschwächer thatsächlich geeignet ist, übermässig dichte und schleierige Stellen eines photographischen Negatives so abzuschwächen, dass ein gut graduiertes

Bild zum Vorscheine kommt. Ferner ergibt sich die bisher unbekannt gewesene Thatsache, dass auch Ferridcyankalium an den dichtesten (schwärzesten) Stellen des Silberbildes verhältnismässig etwas mehr Silber auflöst, als an den dünneren Stellen; eine schleierige Platte wird demzufolge nach dem Abschwächen grössere Weichheit aufweisen.

Einfluss der Temperatur des Eisenoxalat-Entwicklers auf die Schwärzungscurve.

Der Eisenoxalat-Entwickler, welcher als Normalentwickler für Bromsilbergelatineplatten verwendet wird, hängt in seiner Wirkung (wie alle Entwicklersubstanzen) von der Temperatur ab. In der Regel benützt man ihn bei einer Normaltemperatur von 18° C.

Die Abweichungen der Wirkung mit steigender und sinkender Temperatur sind bisher noch niemals an der Hand von Schwärzungsmessungen studiert worden. Der Effect des Entwicklers hängt selbstverständlich von der Plattensorte ab; ich studierte sie an Platten von Schleussner (Frankfurt am Main), Schattera (Wien), welche sich in dieser Hinsicht analog verhalten. Von den umfassenden Messungen theile ich die complete Beobachtungsreihe für die ersteren mit, da sie typisch sind. Die Schwellenwerte waren bei:

0° C.	{	2½ Minuten	3° Scheiner
		5 "	4° "
		7½ "	7° "
		10 "	9° "
10° C.	{	2½ Minuten	5° Scheiner
		5 "	6° "
		7½ "	9° "
		10 "	9° "
18° C.	{	2½ Minuten	7° Scheiner
		5 "	9° "
		7½ "	10° "
		10 "	11° "
25° C.	{	2½ Minuten	7° Scheiner
		5 "	9° "
		7½ "	10° "
		10 "	11° "

Die vollständige Übersicht der erhaltenen Schwärzungszahlen für Eisenoxalat-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen enthält Tabelle XII.

Mittelst derselben Methode untersuchte ich die Wirkung der isomeren Entwicklersubstanz Brenzcatechin, ferner Hydrochinon, sowie des Monobromhydrochinon, welches letztere als Adurol in den Handel kommt. Von diesen drei Substanzen wurden äquivalente Mengen zu Entwicklerflüssigkeiten gelöst¹⁾ (Tabelle XIII, XIV, XV).

Es ergibt sich daraus, dass beim Hydrochinon-Entwickler Temperatureinflüsse sich sehr stark bemerkbar machen; bei 0° C. ist er sehr wenig wirksam, bei 25° C. wirkt er übermässig und erzeugt ziemlich starken Schleier. Brenzcatechin wird von Temperatureinflüssen weniger tangiert, gibt aber immerhin kräftige, contrastreiche Negative. Ferner zeigen die Messungen, dass Monobromhydrochinon entschieden

¹⁾ Als Mischungsverhältnis wird benützt: 900 cm³ Wasser, 75 g Natriumsulfit, 150 g krystallisiertes Soda und 10 g Hydrochinon (s. Eder's «Recepte und Tabellen für Photographie und Reproductionsverfahren, welche an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden», 5. Aufl., 1900, pag. 12). Für Brenzcatechin-Entwickler wurde dieselbe Menge von Hydrochinon, von Monobromhydrochinon die äquivalente Menge eingesetzt.

charakteristisch andere Entwicklungseigenschaften besitzt, als Hydrochinon, das heisst, dass es rascher und kräftiger als letzteres entwickelt.

Pyrogallol (Tabelle XVI) wurde in der allgemein üblichen Form (mit Soda) verwendet¹⁾, Glycin (*p*-Oxyphenylglycin $C_6H_4(OH).NH.CH_2.COOH$) wurde mit Pottasche²⁾ combinirt (Tabelle XVII), Metol-Entwickler³⁾, welcher der rapidest wirkende der modernen Entwickler ist, wurde gleichfalls einbezogen (Metol ist das Sulfat des Methyl-*p*-Amidophenol, $C_6H_4.OH.NH.CH_3$, Tabelle XVIII) und nebst dem in neuerer Zeit mit vielem Erfolge verwendeten Ortol (Gemisch oder Doppelverbindung von gleichen Moleculen Methyl-Ortol-Amidophenol und Hydrochinon, Tabelle XIX), verglichen⁴⁾, ferner zog ich Amidol (salzsaures oder essigsaures Diamidophenol) in die Vergleichung ein, weil diese Substanz (zum Unterschiede von der vorhin erwähnten) mit Natriumsulfit allein (ohne Alkalicarbonat) einen kräftigen Entwickler von guter Arbeitsleistung liefert⁵⁾, (Tabelle XX).

Ein gleichfalls in der Praxis vorfindlicher guter Entwickler ist Rodinal⁶⁾ (*p*-Amidophenolnatrium, Tabelle XXI).

Tabelle XXI zeigt das Verhalten des Rodinal⁷⁾ (1:25). Es geht daraus hervor, dass es mindestens zweimal so rasch entwickelt als Eisenoxalat; während letzteres bei 0° C. sehr träge entwickelt und es schwierig ist, gute Deckung zu erhalten, gelingt dies bei Rodinal, Metol und anderen Rapidentwicklern noch gut. Dagegen erzeugt Rodinal bei 25° C. starken Schleier, während Eisenoxalat noch klare Negative liefert. Ich verzichte hier darauf, die Discussion meiner Opacitätsmessungen des Temperatureinflusses der Entwicklungsdauer bei verschiedenen Entwicklern nach verschiedenen Richtungen hin vorzunehmen, da dies zuviel Raum beanspruchen würde und dies übrigens an der Hand meiner Tabellen und Curven keine Schwierigkeiten verursacht. Selbstverständlich gelten die Resultate strenge nur für die untersuchten Sorten von Bromsilbergelatineplatten; jedoch kann man immerhin über den allgemeinen Charakter der verschiedenen Entwicklersubstanzen mit grosser Sicherheit Rückschlüsse machen.

Es sei hier nur erwähnt, dass diese Ergebnisse ein für allemal die irrthümliche ursprüngliche Ansicht Hurter und Driffield's (welche dieselbe in ihrer letzten Abhandlung über Entwicklung des latenten Bildes [Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik», 1899, pag. 193] nicht mehr aufrecht erhalten konnten) zu Falle bringen; Hurter und Driffield hatten in ihren ersten Publicationen geglaubt, dass die Gradation des entwickelten Bildes nur von der Belichtungsscala, nicht von der Entwicklerart abhängig sei, welche Ansicht sicherlich unhaltbar ist.

1) Pyrogallol-Soda-Entwickler:

A. 500 cm^3 Wasser, 4g Pyrogallol, 6 Tropfen concentrirte Schwefelsäure.

B. 50 g krystallisiertes Soda, 500 cm^3 Wasser.

Man mischt 1 Volumen von A, 1 Volumen von B, 1 Volumen Wasser.

2) Glycin-Entwickler: 25g krystallisiertes Natriumsulfit werden in 4 cm^3 Wasser warm gelöst, 10g Glycin zugesetzt bis zum Kochen erhitzt, 50g Pottasche zugesetzt und schliesslich auf das Volumen von 75 cm^3 gebracht. Zum Gebrauche verdünnt man 1 Volumen dieses Breies mit 12 Volumen Wasser.

3) Metol-Soda-Entwickler:

A. 1000 cm^3 Wasser, 100g Natriumsulfit, 10g Metol.

B. 1000 cm^3 Wasser, 100g krystallisiertes Soda.

Gemischt zu gleichen Theilen A und B.

4) Ortol-Entwickler:

A. 7.5g Ortol, 3.75g Kaliumbisulfit (pyroschwefligsaures Kali).

B. 60g krystallisiertes Soda, 60g Natriumsulfit, 500 cm^3 Wasser.

Gemischt zu gleichen Theilen A und B.

5) Amidol-Entwickler: 1000 cm^3 Wasser, 200g Natriumsulfit, 20g Amidol.

6) In concentrirter Lösung von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel gebracht (100 Theile Wasser, 30 Theile Kaliummetabisulfit, 10g salzsaures Paramidophenol und Ätznatronlauge bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages). 1 Volumen der concentrirten Rodinallösung wird vor dem Gebrauche mit 25 Volumen Wasser verdünnt.

7) Bezogen von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Rodinal ist eine alkalische Lösung von Paramidophenol mit Zusatz von Natriumsulfit (s. Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik», 1892, pag. 33 und 1893, pag. 412).

Schwärzung für Eisenoxalat-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

J. M. Eder.

Schwärzung für Hydrochinon-Soda-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

80

Tabelle XV.
Schwärzung für Adurol-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Scheiner-Grade bei 1/m Abstand, 1 Minute Exposition	Temperatur											
	0° Celsius				10° Celsius				18° Celsius			
	2 1/2	5	7 1/2	10	2 1/2	5	7 1/2	10	2 1/2	5	7 1/2	10
Entwickelungsdauer in Minuten												
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	0.48	—	—	—	0.84	—	—	0.83	1.05
15	—	—	—	0.52	—	—	—	0.87	—	0.59	0.87	1.10
14	—	—	—	0.59	—	—	—	0.91	—	0.64	0.90	1.15
13	—	—	0.47	0.62	—	—	0.43	0.94	0.42	0.69	0.95	1.25
12	—	0.40	0.54	0.67	—	0.37	0.55	1.00	0.47	0.74	1.01	1.35
11	0.30	0.45	0.65	0.76	0.30	0.42	0.62	0.67	0.54	0.85	1.09	1.43
10	0.33	0.54	0.75	0.87	0.36	0.51	0.70	0.74	0.65	0.94	1.21	1.53
9	0.37	0.61	0.86	1.04	0.43	0.63	0.84	0.85	0.75	1.14	1.45	1.63
8	0.44	0.70	1.03	1.28	0.49	0.73	0.95	1.00	0.85	1.38	1.63	1.94
7	0.52	0.85	1.22	1.54	0.60	0.85	1.20	1.25	1.00	1.62	1.93	2.32
6	0.60	0.93	1.43	1.75	0.69	0.94	1.49	1.50	1.26	1.90	2.33	2.99
5	0.69	1.13	1.70	2.10	0.77	1.11	1.62	1.70	1.50	2.25	2.80	—
4	0.77	1.30	1.94	2.49	0.86	1.35	1.88	1.95	1.71	2.78	—	—
3	0.83	1.52	2.16	2.85	0.95	1.55	2.10	2.22	1.95	—	—	—
2	0.89	1.69	2.49	—	1.06	1.78	2.40	2.65	2.17	—	—	—
1	0.97	1.89	2.91	—	1.19	1.97	2.72	3.00	2.40	—	—	—
a	1.04	2.06	—	—	1.35	2.08	—	—	2.73	—	—	—
b	1.10	2.19	—	—	1.42	2.24	—	—	2.85	—	—	—
c	1.15	2.39	—	—	1.54	2.35	—	—	—	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	1.62	2.53	—	—	—	0.24	0.40	0.59

Tabelle XVI.

Schwärzung für Pyrogallol-Soda-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur																							
0° Celsius				10° Celsius				18° Celsius				25° Celsius											
Entwickelungsdauer in Minuten																							
Scheiner-Grade bei $\frac{1}{8} m$ Abstand, 1 Minute Exposition																							
20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	a	b	c	Schleier
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.23	0.27	0.30	0.33	0.37	0.42	0.47	0.52	0.55	0.60	0.63	0.66	0.69	0.70	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.31	0.36	0.43	0.51	0.60	0.69	0.76	0.82	0.87	0.95	1.01	1.05	1.07	1.14	—
—	—	—	—	—	0.25	0.30	0.33	0.37	0.43	0.48	0.54	0.63	0.74	0.83	0.94	1.05	1.20	1.35	1.35	1.37	1.40	1.44	—
—	—	—	—	0.28	0.32	0.34	0.39	0.44	0.53	0.60	0.70	0.85	0.93	1.07	1.29	1.43	1.62	1.79	1.88	1.95	2.00	2.05	—
—	—	—	—	—	—	0.26	0.28	0.32	0.36	0.43	0.52	0.60	0.68	0.75	0.82	0.87	0.95	1.00	1.07	1.11	1.15	1.19	—
—	—	—	—	—	—	0.28	0.31	0.33	0.38	0.45	0.54	0.63	0.70	0.78	0.87	0.93	1.00	1.05	1.10	1.16	1.20	1.24	—
—	—	—	—	—	0.32	0.33	0.35	0.40	0.45	0.53	0.60	0.72	0.82	0.90	1.00	1.10	1.25	1.33	1.49	1.56	1.60	1.64	—
—	—	—	—	0.33	0.37	0.43	0.49	0.56	0.67	0.77	0.87	1.03	1.20	1.35	1.49	1.63	1.76	1.82	1.95	2.07	2.17	2.25	—
—	—	—	—	—	—	—	0.30	0.33	0.34	0.36	0.41	0.49	0.55	0.63	0.70	0.75	0.80	0.88	0.92	0.99	1.03	1.05	—
—	—	—	—	0.30	0.34	0.35	0.38	0.45	0.49	0.57	0.70	0.80	0.92	1.09	1.30	1.42	1.62	1.80	1.97	2.06	2.10	2.12	—
—	—	—	—	0.36	0.37	0.39	0.44	0.50	0.57	0.64	0.77	0.86	1.00	1.25	1.43	1.56	1.69	1.84	1.97	2.04	2.30	2.42	—
—	—	—	—	0.41	0.45	0.47	0.50	0.53	0.67	0.77	0.88	1.06	1.29	1.50	1.69	1.90	2.11	2.35	2.62	2.75	3.00	—	—
—	—	—	—	—	—	0.29	0.33	0.34	0.37	0.40	0.45	0.50	0.57	0.67	0.75	0.82	0.90	1.00	1.09	1.19	1.37	—	—
—	—	—	—	—	0.35	0.37	0.43	0.45	0.50	0.56	0.66	0.75	0.85	0.95	1.07	1.26	1.43	1.56	1.73	1.81	1.85	1.90	—
—	—	—	—	0.43	0.45	0.47	0.52	0.57	0.65	0.75	0.88	1.00	1.16	1.36	1.56	1.75	1.91	2.09	2.25	2.49	2.60	2.80	0.18
—	—	—	—	0.54	0.57	0.63	0.65	0.70	0.77	0.85	1.03	1.21	1.43	1.66	1.90	2.10	2.31	2.51	2.80	un- durch- sichtig			0.21

Tabelle XVII.
Schwärzung für Glycin-Pottasche-Entwickler (1:12) bei verschiedenen Temperaturen.

1 Minute Exposition Scheiner-Grade bei $\frac{1}{m}$ Abstand,	Temperatur											
	0° Celsius				10° Celsius				18° Celsius			
	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10
Entwicklungsdauer in Minuten												
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
c	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle XX.

Schwärzung für Amidol-Entwickler bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur													
0° Celsius				10° Celsius				18° Celsius				25° Celsius	
Entwicklungsdauer in Minuten													
Scheiner-Grade bei $\frac{1}{8}$ m Abstand, 1 Minute Exposition		2½	5	7½	10	2½	5	7½	10	2½	5	7½	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	0.52	—	—	—	—	—
15	—	—	—	0.54	—	—	0.48	0.55	—	—	—	—	1.15
14	—	—	0.48	0.56	—	0.43	0.54	0.57	—	0.56	0.85	0.87	1.10
13	—	0.38	0.55	0.63	0.41	0.44	0.57	0.64	0.37	0.62	0.87	0.94	1.14
12	—	0.43	0.65	0.67	0.45	0.47	0.60	0.67	0.43	0.69	0.91	1.00	0.64
11	0.32	0.45	0.69	0.73	0.47	0.53	0.65	0.74	0.47	0.76	0.99	1.06	0.71
10	0.36	0.50	0.75	0.80	0.49	0.57	0.72	0.80	0.59	0.84	1.07	1.16	0.80
9	0.42	0.57	0.83	0.87	0.53	0.58	0.80	0.84	0.69	0.95	1.23	1.36	0.90
8	0.45	0.65	0.93	1.01	0.63	0.70	0.87	0.97	0.77	1.14	1.47	1.63	1.07
7	0.50	0.75	1.05	1.19	0.70	0.80	1.05	1.20	0.87	1.37	1.70	1.95	1.30
6	0.60	0.85	1.25	1.39	0.75	0.90	1.23	1.43	1.05	1.56	1.94	2.17	1.45
5	0.67	0.94	1.44	1.58	0.83	1.00	1.43	1.62	1.20	1.82	2.17	2.52	1.60
4	0.74	1.08	1.55	1.72	0.87	1.21	1.55	1.76	1.36	1.97	2.53	3.00	1.75
3	0.80	1.24	1.70	1.90	0.95	1.25	1.70	1.95	1.45	2.21	2.86	—	1.92
2	0.85	1.37	1.82	2.10	1.00	1.37	1.83	2.10	1.56	2.60	—	—	2.05
1	0.94	1.49	2.01	2.35	1.06	1.45	1.97	2.24	1.69	2.82	—	—	2.25
a	1.03	1.61	2.17	2.60	1.14	1.54	2.10	2.53	1.76	—	—	—	2.45
b	1.09	1.70	2.31	2.90	1.21	1.65	2.25	2.82	1.83	—	—	—	2.60
c	1.16	1.82	2.50	—	1.29	1.74	2.32	3.00	1.90	—	—	—	2.80
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.10	0.33	0.39	0.16
											0.33	0.56	0.73

Tabelle XXI.
Schwärzung für Rodinal-Entwickler (1:25) bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur																	
25° Celsius				18° Celsius				10° Celsius				0° Celsius					
Entwicklungsdauer in Minuten																	
1 Minute Exposition bei 1/8 m Abstand.		2 1/2	5	7 1/2	10	2 1/2	5	7 1/2	10	2 1/2	5	7 1/2	10	2 1/2	5	7 1/2	10
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
c	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schleier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Inclusive Schleier.

Einen Theil dieser Resultate stellte ich graphisch dar (Tafel VII, VIII, IX und X). Es geht aus den Schwärzungscurven hervor, dass der Eisenoxalat-Entwickler bei 10 Minuten langer Entwicklung kaum die für Negative nöthige Deckkraft in den Lichtern liefert und dass zur Erzielung der Schwärzung 1.5 bei 0° C. und 10 Minuten langer Entwicklung eine viermal längere Belichtung erforderlich ist, als bei 25° C. binnen 10 Minuten langer Entwicklung oder eine zweimal längere Belichtung als bei 10° C. in derselben Zeit. Eine Hervorrufung bei 10° C. hat binnen 10 Minuten denselben Effect, wie die Hervorrufung bei 25° C. binnen 5 Minuten. Ferner ist zu erwähnen, dass der Eisenoxalat-Entwickler selbst bei 25° C. (10 Minuten langer Entwicklung) wenig Tendenz zur Schleierbildung hat, während bei 10 bis 18° C. der Schleier kaum merklich ist, falls die Platte an und für sich unzersetzt und correct hergestellt war. Der Entwickler ist somit für mittlere und hohe Temperatur sehr geeignet, lässt aber nahe 0° C. an Energie bedeutend nach.

Für die sensitometrische Untersuchung einer Bromsilbergelatineplatte wird somit die Entwicklungsprobe bei 18° C. bei einer Dauer von 5 und 10 Minuten genügen. Wirklich «schleierlose» Platten sollen mit diesem Entwickler (auch ohne Zusatz von Bromkalium, welches schleierwidrig und verzögernd wirkt), sich genügend klar oder nur mit geringerem Schleier entwickeln.

Zur Bestimmung des Schwellenwertes ist meistens die Dauer von 10 Minuten genügend; zur Construction der Schwärzungscurve ist wohl die Entwicklungsdauer von 5 Minuten gleichfalls anzuwenden. Bei schleierigen Platten bestimme man den erforderlichen Zusatz von Bromkalium pro 100 Theilen Eisenoxalat-Entwickler, welcher erforderlich ist, um die Platte 5, respective 10 Minuten lang genügend schleierlos zu erhalten, und die dabei auftretenden Schwärzungszahlen.

Sensitometrie und Schwärzungscurve von Bromsilbergelatineplatten unter dem Einflusse verschiedenfarbigen Lichtes im Spectrum.

Bei den vorhergehend beschriebenen Versuchen wurde die Sensitometrie der Bromsilberplatten gegen Kerzenlicht besprochen, ohne Rücksicht darauf, dass dieses ein Gemisch von Lichtstrahlen verschiedenster Wellenlängen ist.

Es fragt sich nun, wie die Schwärzungscurven der Bromsilberplatten im Spectrum bei Einwirkung von einheitlichen Lichtstrahlen genau bekannter Wellenlänge verlaufen?

Hierbei kommen nicht nur gewöhnliche Bromsilberplatten in Betracht, welche das Maximum der Empfindlichkeit im Blau, Violett und Ultraviolett besitzen, sondern insbesondere sogenannte orthochromatische Platten. Die letzteren sind durch Farbstoffzusatz für Grün und Gelb, eventuell für Roth empfindlich gemacht (sensibilisiert) und weisen ein zweites Maximum (Sensibilisierungsmaximum) in diesen Spectralzonen längerer Wellenlängen auf, welches vom Maximum der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blauviolett fast immer durch ein Minimum der photographischen Wirkung getrennt ist¹⁾. Hiebei stellte ich mir die Frage: Folgen die Schwärzungsvorgänge photographischer Platten mit Hervorrufung in der Gegend der Farbensensibilisierung denselben Regeln, wie an der Stelle der grössten Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blauviolett? Und welchen Einfluss haben etwaige Abweichungen für die correcte Gradation bei der photographischen Wiedergabe farbiger Objecte?

Das Verhalten der orthochromatischen Platten und der für ihre Herstellung in Betracht kommenden Farben-Sensibilisatoren prüft man sonst am besten mit Glasspectrographen kleiner Dispersion (im Sonnenspectrum oder bei Gaslicht mit hineinphotographierter Na-Linie), weil sich die Lage des Sensibilisierungsmaximums hierbei mit grösster Sicherheit schätzen lässt; auch kann man hiernach die Wirkung schematisch in Curven (bezogen auf das Sonnenspectrum) bequem und übersichtlich zeichnen, wie ich

¹⁾ Vergl. pag. 56, I. Theil, dieser Abhandlungen.

dies selbst für zahlreiche Sensibilisatoren gethan habe. Zum Studium der Schwärzungscurven des Bromsilbers für Licht verschiedener Wellenlänge muss aber ein anderer Weg eingeschlagen werden, um genügende Dispersion im Spectrum zu erreichen.

Deshalb arbeitete ich bei den folgenden Versuchen mit einem kleinen Concavgitter, dessen Spectrum erster Ordnung vom Roth bis Anfang Ultraviolett circa 30 *cm* Länge hatte. Als Lichtquelle diente ein Gas-Argandbrenner mit Cylinder von weissem Glase; zur Ortsbestimmung wurde am Anfange und Schlusse das Spectrum von circa 10 bis 20 *cm* brennendem Magnesiumband hineinphotographiert. Der Spalt des Spectrographen war ziemlich weit, so dass schon nach ungefähr 30 Secunden auf Erythrosin-Bromsilberplatten eine erkennbare Wirkung im Gelbgrün erzielt werden konnte. Unmittelbar vor der photographischen Platte war eine horizontale, 3 *mm* breite Schlitzblende angebracht, welche das Gitterspectrum nur im schmalen Streifen eintreten liess; die genau eingepasste Cassette wurde nun nach jeder Belichtung um die Schlitzbreite verschoben, so dass auf ein und derselben Platte 12 bis 15 Spectraufnahmen mit steigender Belichtungszeit gemacht werden konnten.

Um die an diesen Platten zu machenden Opacitätsmessungen in mein Coordinatennetz eintragen zu können, wählte ich die Progression der Expositionszeit genau entsprechend jener beim Scheiner-Sensitometer (s. Tabelle I, pag. 53), das heisst, ich exponierte bei constantem Lichte meistens mit nachfolgenden Belichtungszeiten:

		30 Secunden	
		49	„
1 Minute	19	„	„
2 „	8	„	„
3 „	28	„	„
5 „	39	„	„
9 „	9	„	„
14 „	54	„	„
24 „			
39 „			
63 „			

wobei jede Belichtungszeit einem Sprunge von 2^0 zu 2^0 Scheiner entspricht. Die Platten wurden mit Eisenoxalat entwickelt, fixiert, gewaschen und getrocknet. Dann wurden die entsprechenden Wellenlängen des Lichtes von 50 zu 50 Angström'schen Einheiten eingetragen und für die verschiedenen Expositionszeiten die Zonen gleicher Wellenlänge im Mikrophotometer der Opacitätsmessung unterzogen. Dadurch gelangte ich zur genaueren Kenntniss:

1. der Empfindlichkeitscurve für reine Bromsilberplatten, sowie orthochromatischer Platten im Spectrum des Gaslichtes, und zwar sicherer, als dies mit den bisher angewendeten Methoden möglich war;

2. fand ich die bisher nicht näher bekannte charakteristische Schwärzungscurve für Lichtstrahlen genau bestimmter Wellenlänge.

Bestimmung der Empfindlichkeitscurve photographischer Platten im Gitterspectrum bei Gaslicht.

Zunächst bestimmte ich das Verhalten reiner Bromsilbergelatineplatten (Schattera in Wien, Schleussner in Frankfurt a. M.) gegen das Gaslicht eines Argandbrenners mittelst des Gitterspectrographen. Es war ausser dem dünnen Glascylinder kein absorbierendes Medium eingeschaltet.

Das Maximum der Eigenempfindlichkeit lag unter diesen Verhältnissen für Gaslicht bei $\lambda = 4550$ bis 4570 A. E.¹⁾ Ähnlich wie Gaslicht verhält sich das Licht der Benzinkerze²⁾. Man wird also nicht fehlgehen, wenn man die so erhaltenen Resultate auch für das spectrale Verhalten photographischer Platten bei der Scheiner'schen Benzinkerze verwendet³⁾.

Die nachstehenden Tabellen XXII und XXIII enthalten meine Opacitätsmessungen an einer reinen Bromsilberplatte (mit Eisenoxalatentwickler) für die Wellenlängen 5100 bis 4000 A. E.

Tabelle XXII.

Schwärzung einer reinen Bromsilbergelatineplatte im Entwickler unter dem Einflusse verschiedener Spectralstrahlen bei steigender Belichtung.

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$											
	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200	4100	4000
Erste Versuchsreihe												
2 Minuten 7 Sekunden	—	—	—	—	0·19	0·22	0·18	0·16	—	—	—	—
3 " 27 "	—	—	—	0·16	0·23	0·26	0·21	0·18	—	—	—	—
5 " 36 "	—	—	0·18	0·18	0·26	0·30	0·27	0·24	0·18	0·18	—	—
9 " 5 "	—	0·18	0·21	0·23	0·41	0·44	0·42	0·35	0·31	0·22	0·19	—
14 " 46 "	0·20	0·22	0·26	0·40	0·64	0·73	0·75	0·63	0·47	0·33	0·23	0·17
24 " 	0·22	0·26	0·35	0·63	0·84	0·97	1·00	0·87	0·70	0·44	0·31	0·26
39 " 	0·25	0·30	0·52	0·83	1·13	1·35	1·35	1·20	0·99	0·74	0·51	0·33
63 " 	0·29	0·40	0·74	1·05	1·42	1·57	1·60	1·47	1·28	0·94	0·73	0·46

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$												
	5000	4900	4800	4700	4600	4571	4550	4500	4400	4300	4200	4100	4000
Zweite Versuchsreihe (kürzer entwickelt als die erste Reihe)													
3 Minuten 27 Sekunden .	—	—	0·26	0·34	0·31	0·27	0·30	0·33	0·28	0·25	—	—	—
5 " 36 " .	—	0·26	0·30	0·40	0·43	0·44	0·44	0·47	0·35	0·34	0·25	—	—
9 " 5 " .	—	0·29	0·41	0·55	0·63	0·60	0·62	0·57	0·49	0·43	0·33	0·24	—
14 " 46 " .	—	0·35	0·54	0·67	0·76	0·83	0·77	0·75	0·69	0·56	0·40	0·29	0·22
24 " 	0·33	0·44	0·73	0·86	0·99	0·95	0·92	0·93	0·88	0·77	0·56	0·43	0·27
39 " 	0·37	0·59	0·85	1·07	1·20	1·23	1·21	1·20	1·10	0·87	0·70	0·56	0·40

Construiert man die charakteristischen Schwärzungscurven für die Spectralstrahlen der Maximalwirkung im Blau ($\lambda = 4500$ und 4600) und für die Strahlen, welche an der Grenze der Wirksamkeit im Blaugrün stehen (zum Beispiel $\lambda = 5000$ bis 5100), s. Tafel XIII, so ergibt sich ein sehr bemerkenswertes Resultat: Die Strahlen in der Zone der Maximalwirkungen bringen das Bromsilber rasch vom Stadium der Unterexposition in jenes normaler Exposition und die Curve steigt rasch an. Die Strahlen an der

¹⁾ Im Sonnenspectrum macht sich grössere Intensität der blauvioletten Strahlen gegenüber dem Gaslichte geltend.

²⁾ Setzt man die Helligkeit im Gelbgrün (bei $\lambda = 3600$) bei einer Benzinkerze und einem Siemens'schen Präcisionsbrenner (modificierter Argand-Gasbrenner) beiderseits = 1, so ist nach meinen Bestimmungen die Helligkeit im Indigoblau (nächst dem Maximum der Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine zwischen F und G, bei circa $\lambda = 4600$) beim Siemens-Gasbrenner 1·10 bis 1·20 mal grösser (photographisch wirksamer) als jene der Benzinkerze in derselben Region.

³⁾ Bei Sonnenlicht ist die Lichtintensität viel grösser; da die Anfangswirkung hiebei beschleunigt wird, so ist der Verlauf der Curve ein anderer als bei Verwendung von schwachem Lampenlichte. Es gibt Farbensensibilisatoren, welche bei grosser Lichtintensität sehr grosse Empfindlichkeit aufweisen, bei schwachem Lichte aber ganz versagen und solche, welche auch in letzterem Falle bei verlängerter Belichtung gute Negative geben, was günstiger ist. Bei meinen Untersuchungen beschränkte ich mich vorläufig auf die Untersuchung der Wirkung des Gaslichtes, weil das Verhalten photographischer Platten gegen mittlere und geringe Lichtintensitäten zunächst Interesse für die Praxis hat.

Grenze der Wirksamkeit gegen Spectralgrün aber vermögen selbst bei verlängerter Belichtung das Bromsilber kaum aus dem Stadium der Unterexposition zu bringen, oder mit anderen Worten, mit zunehmender Belichtung nimmt die Schwärzung nur schwierig zu. Die Schwärzungcurve steigt sehr langsam an.

Die schwache Wirkung des für reines Bromsilber wenig aktinischen grünen Lichtes verläuft typisch anders, als die schwache Wirkung stark gedämpften blauvioletten Lichtes. Selbst wenn man letzteres soweit schwächt, dass die Anfangswirkung in beiden Fällen gleich gross ist, und wenn man dann im grünen und blauvioletten Strahle genau im selben Masse die Belichtung steigert, macht sich alsbald ein charakteristischer Unterschied geltend.

Der gedämpfte blauviolette Strahl erzielt bei zunehmender Belichtung bald eine der correcten Expositionsperiode entsprechende Schwärzungszunahme, während der grüne Strahl bei genau derselben Zunahme der Belichtungszeit weit hinter dem ersten zurückbleibt und mangelhafte Gradation liefert. Der Grund liegt eben darin, dass das Blauviolett noch zu den Strahlen der photographischen Maximalwirkung für Bromsilbergelatine zählt, wenn es auch in der Gas- oder Kerzenflamme nur in geringer

Tabelle XXIII.

Exposition			Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$										
			5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200	4100	4000
2 Minuten	7 Sekunden	—	—	0·33	0·34	0·35	0·35	0·31	0·27	—	—	—
3	27	„	—	0·30	0·35	0·40	0·43	0·43	0·36	0·32	0·30	—	—
5	36	„	—	0·34	0·41	0·53	0·59	0·56	0·47	0·42	0·33	0·25	—
9	5	„	0·30	0·40	0·53	0·69	0·77	0·77	0·64	0·47	0·40	0·30	—
14	46	„	0·33	0·47	0·69	0·91	0·95	0·98	0·84	0·63	0·49	0·37	0·32
24	„	„	0·40	0·57	0·83	1·16	1·26	1·17	1·03	0·83	0·64	0·47	0·36
39	„	„	0·50	0·74	1·06	1·45	1·52	1·51	1·37	1·12	0·84	0·59	0·47
63	„	„	0·65	0·88	1·35	1·55	1·76	1·74	1·64	1·37	0·99	0·79	0·57

Proportion vorhanden ist. Dieser kleine Antheil aber bewirkt seiner Intensität entsprechend eine gute photographische Gradation.

Hierin liegt ein bisher nicht beachtetes Charakteristikon der Wirkung verschiedener Strahlen des Spectrums vor, welche im innigen Zusammenhange mit der Empfindlichkeitscurve photographischer Platten liegt.

Zum Glück bleibt die Wirkung der Strahlen, welche mangelhafte Gradation geben, weit hinter jener zurück, welche correcte Gradation gibt, weil eben letztere die dominierende Maximalwirkung repräsentiert; deshalb können wir bei der praktischen Sensitometrie bei Kerzenlicht annehmen, dass nur die letztgenannten Strahlen den Verlauf der Schwärzungcurve beim Scheiner'schen Sensitometer bestimmen.

Orthochromatische Platten, in derselben Weise geprüft, geben ein bemerkenswertes Ergebnis.

Eine mit Erythrosin in der Emulsion sensibilisierte Platte (orthochromatische Platten des Handels) zeigte die bekannte, gewaltig gesteigerte, gelbgrüne Empfindlichkeit und etwas verminderte Blau-Empfindlichkeit. An zwei solchen Spectrumphotographien stellte ich von 100 zu 100 Angström'schen Einheiten eingehende Opacitätsmessungen an, welche in nachstehender Tabelle XXIV mitgetheilt sind.

In Tafel XII stellte ich die Sensibilisierungscurven von Erythrosinplatten graphisch dar; das Coordinatensystem enthält die Schwärzungszahlen (genau so wie bei den anderen Tafeln) als Ordinaten, die Wellenlänge des einwirkenden Lichtes als Abscissen. Die Curven führte ich für verschiedene Belichtungszeiten aus; sie zeigen die enorme Überlegenheit der Erythrosinplatte im gelbgrünen Lichte, welche beim Gaslichte noch stärker zum Ausdrucke kommt, als bei Sonnen- oder elektrischem Lichte.

Aus den Tabellen XXIV und XXV kann aber auch ohne Schwierigkeit die charakteristische Schwärzungcurve für jede einzelne Strahlenart von bestimmter Wellenlänge construiert werden. In

Tabelle XXIV.
Erythrosin-Schleussnerplatte. — Gitterspectrum.

Ex- position	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$																						
	6000	5900	5800	5700	5600	5500	5400	5300	5200	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200	4100	4000	3900	3800
1 M. 16 S.	0.34	0.40	0.54	0.77	0.80	0.76	0.54	0.45	0.41	0.42	0.36	0.40	0.40	0.41	0.39	0.39	—	—	—	—	—	—	—
2 „ 7 „	0.40	0.53	0.74	0.96	1.06	0.91	0.66	0.52	0.47	0.45	0.45	0.47	0.46	0.50	0.50	0.47	0.44	0.43	—	—	—	—	—
3 „ 27 „	0.46	0.57	0.85	1.20	1.35	1.21	0.82	0.68	0.57	0.51	0.48	0.50	0.52	0.55	0.64	0.57	0.54	0.51	0.40	0.39	—	—	—
5 „ 36 „	0.48	0.63	1.04	1.50	1.60	1.38	1.00	0.84	0.65	0.57	0.52	0.54	0.69	0.71	0.77	0.74	0.68	0.59	0.49	0.41	—	—	—
9 „ 5 „	0.53	0.75	1.35	1.75	1.83	1.65	1.34	1.00	0.85	0.75	0.64	0.70	0.84	0.88	0.94	0.93	0.87	0.78	0.66	0.50	0.40	—	—
14 „ 46 „	0.56	0.82	1.55	1.95	2.01	1.88	1.54	1.19	1.00	0.88	0.80	0.80	0.94	1.16	1.16	1.16	1.05	0.88	0.78	0.60	0.49	—	—
24 „	0.66	0.90	1.78	2.16	2.20	2.03	1.69	1.41	1.24	1.06	0.95	0.94	1.06	1.42	1.44	1.42	1.25	1.07	0.87	0.71	0.56	0.40	0.37
39 „	0.82	1.05	2.10	2.25	2.44	2.35	1.90	1.74	1.46	1.30	1.20	1.14	1.34	1.71	1.68	1.60	1.43	1.39	1.19	0.89	0.76	0.41	0.44
63 „	0.96	1.26	2.50	2.60	2.72	2.60	2.10	1.95	1.76	1.55	1.42	1.40	1.54	1.83	1.88	1.75	1.64	1.59	1.47	1.13	0.89	0.66	0.54

Maximum bei $\lambda = 5600$
 Minimum " $\lambda = 4900$ bis 5000
 Blau-Maximum " $\lambda = 4550$

Tafel XII sind für Erythrosinplatten die charakteristischen Schwärzungscurven für Licht von $\lambda = 6000$ bis 4400 gezeichnet. Man ersieht zum Beispiel an den gestrichelten Curven die Zunahme der photographischen Schwärzung mit zunehmender Belichtung im blauen Strahle ($\lambda = 4600$ bis 4500 , wo das Maximum der Blau-Empfindlichkeit liegt, sowie in dem benachbarten $\lambda = 4800$, 4700 bis 4400).

Tabelle XXV.
Erythrosin-Schleussnerplatte. — Gitterspectrum, kürzere Belichtung.

Exposition		Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$																		
		6000	5900	5800	5700	5600	5500	5400	5300	5200	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200
1 Minute	18 Sekunden . . .	—	—	—	0.35	0.42	0.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	30 " . . .	—	—	0.36	0.46	0.52	0.47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	48 " . . .	—	—	0.39	0.60	0.70	0.64	0.45	—	—	—	—	—	—	—	0.41	—	—	—	—
	16 " . . .	—	—	0.49	0.76	0.9	0.74	0.60	0.45	0.40	—	—	—	—	0.45	0.45	0.41	0.40	—	—
	7 " . . .	—	0.40	0.62	0.95	1.11	0.95	0.71	0.53	0.42	0.44	0.43	—	0.40	0.50	0.52	0.49	0.46	0.40	—
2	30 " . . .	—	0.46	0.85	1.20	1.35	1.29	0.88	0.66	0.54	0.47	0.44	0.45	0.45	0.61	0.70	0.63	0.55	0.45	0.41
5	36 " . . .	—	0.56	1.01	1.42	1.56	1.47	1.09	0.83	0.69	0.59	0.51	0.51	0.63	0.79	0.86	0.81	0.73	0.59	0.47
9	5 " . . .	0.37	0.66	1.10	1.55	1.75	1.61	1.2	0.87	0.72	0.64	0.60	0.57	0.68	0.85	0.91	0.85	0.78	0.64	0.54
14	46 " . . .	0.45	0.85	1.65	1.76	2.20	1.75	1.7	1.45	1.06	0.88	0.76	0.77	0.95	1.15	1.35	1.30	1.01	0.88	0.78

Maximum bei $\lambda = 5600$
 Minimum " $\lambda = 5500$
 Blau-Maximum " $\lambda = 4500$ bis 4700

Die Gradation ist eine gute, annähernd normale. Die voll ausgezogenen Curven zeigen das Verhalten in der Zone der Sensibilisierung im Gelbgrün. Die Maximalwirkung bei $\lambda = 5600$, sowie die benachbarten Stellen bei $\lambda = 5700$, 5500 und 5400 zeigen einen annähernd parallelen Verlauf mit der Schwärzungcurve im blauen Strahle, 5800 weicht ein wenig ab. Die Stellen schwacher Sensibilisierung im Gelb haben aber eine viel langsamer aufsteigende Schwärzungcurve (s. Curve für $\lambda = 5900$ und 6000 im Gelb), bewirken eine viel langsamere Zunahme der Schwärzungen bei verlängerter Belich-

tung an den Stellen der Maximalwirkung. Die Platten bleiben also an den Stellen mangelhafter Sensibilisierung viel länger in der Periode der Unterexposition.

In ganz analoger Weise verglich ich das Verhalten einer Eosin-Ammoniak-Badeplatte mit einer Erythrosin-Badeplatte. Es ist nämlich durch die Untersuchungen von P. Ruh¹⁾ festgestellt, dass das

Tabelle XXVI.
Eosin-Badeplatte mit Ammoniakvorbad.

Exposition	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$																					
	5900	5800	5700	5600	5500	5400	5300	5200	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4550	4500	4400	4300	4200	4100	4000	3900
1 Min. 16 Sec.	—	—	—	0.31	0.54	0.62	0.48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 „ 7 „	—	—	0.22	0.44	0.82	0.86	0.69	0.39	0.29	0.25	—	—	0.23	0.29	0.26	0.29	0.27	—	—	—	—	—
3 „ 27 „	—	—	0.27	0.75	1.07	1.09	0.89	0.71	0.39	0.28	0.29	0.29	0.33	0.36	0.39	0.40	0.33	0.29	—	—	—	—
5 „ 36 „	—	0.22	0.41	0.97	1.35	1.40	1.25	0.85	0.52	0.42	0.36	0.38	0.49	0.61	0.63	0.61	0.56	0.41	0.33	0.27	—	—
9 „ 5 „	—	0.27	0.60	1.27	1.50	1.48	1.40	1.19	0.83	0.64	0.50	0.51	0.70	0.80	0.84	0.83	0.79	0.65	0.46	0.37	0.29	—
14 „ 46 „	0.21	0.33	0.84	1.42	1.57	1.55	1.54	1.40	1.06	0.84	0.71	0.75	0.91	1.03	1.07	1.09	1.06	0.88	0.66	0.49	0.34	0.27
24 „	0.25	0.49	1.06	1.55	1.66	1.65	1.63	1.49	1.36	1.15	0.90	0.93	1.14	1.28	1.30	1.35	1.25	1.10	0.88	0.75	0.40	0.33
39 „	0.29	0.69	1.34	1.63	1.76	1.74	1.66	1.62	1.50	1.35	1.14	1.20	1.43	1.54	1.55	1.54	1.49	1.31	1.11	0.87	0.56	0.40
63 „	0.44	0.88	1.46	1.75	1.85	1.82	1.78	1.72	1.62	1.49	1.43	1.45	1.60	1.70	1.73	1.72	1.64	1.52	1.29	0.94	0.78	0.53

Erythrosin (Tetrajodfluoresceinnatrium) zur günstigsten sensibilisierenden Wirkung auf Bromsilbergelatineplatten gebracht werden kann, wenn man die Platten zuerst durch 2 Minuten in verdünntem Ammoniak (2 cm^3 Ammoniakflüssigkeit auf 100 cm^3 Wasser) badet, dann in ein Gemisch von 100 cm^3 Wasser, 2 cm^3 Ammoniak und 6 cm^3 Erythrosinlösung (1:500) während 2 Minuten badet. In ähnlicher

Tabelle XXVII.
Congorothplatte, 2% Congorothlösung (1:500) + Ammoniak.

Ex- position	Schwärzung bei der Wellenlänge $\lambda =$																						
	6200	6100	6000	5900	5800	5700	5600	5500	5400	5300	5200	5100	5000	4900	4800	4700	4600	4500	4400	4300	4200	4100	4000
3 M. 27 S.	—	—	—	—	—	0.23	0.25	0.25	0.24	0.20	0.12	0.22	—	—	0.24	0.17	0.17	0.27	0.24	0.23	—	—	—
5 „ 36 „	—	—	—	0.27	0.27	0.30	0.34	0.34	0.27	0.22	0.27	0.23	0.23	0.23	0.24	0.27	0.37	0.43	0.33	0.33	0.23	—	—
9 „ 5 „	—	—	0.27	0.36	0.37	0.49	0.55	0.55	0.45	0.36	0.34	0.29	0.27	0.29	0.36	0.46	0.60	0.89	0.49	0.36	0.27	—	—
14 „ 46 „	—	0.29	0.33	0.45	0.61	0.75	0.76	0.77	0.74	0.64	0.51	0.44	0.35	0.49	0.64	0.85	1.31	0.96	0.84	0.65	0.43	0.34	0.30
24 „	0.27	0.33	0.46	0.66	0.80	0.95	1.00	1.01	1.00	0.84	0.80	0.69	0.65	0.80	1.04	1.35	1.45	1.44	1.30	1.00	0.74	0.59	0.33
39 „	0.36	0.49	0.74	0.90	1.01	1.20	1.20	1.20	1.20	1.12	1.00	0.94	0.89	1.20	1.40	1.74	1.89	1.83	1.69	1.54	1.12	0.76	0.49
63 „	0.45	0.61	0.85	1.02	1.25	1.38	1.42	1.49	1.36	1.29	1.20	1.09	1.06	1.37	1.67	1.84	2.17	2.15	1.87	1.71	1.40	1.00	0.69

Maximum bei $\lambda = 5500$ (Grün)

Minimum „ $\lambda = 5000$

Zweites Maximum „ $\lambda = 4500$ bis 4600 (Blau)

Weise kann man auch Eosin (Tetrabromfluoresceinnatrium) zur besten Wirkung bringen, wenn auch die Empfindlichkeit im Gelbgrün bei letzterem nur beiläufig ein Viertel des ersteren beträgt; bei Abwesenheit von Ammoniak sind die Verhältnisse wesentlich ungünstiger²⁾. Derartige Badeplatten belichtete ich im Gitterspectrographen und machte Opacitätsmessungen, deren Resultate in Tabelle XXVI

¹⁾ Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1899, pag. 480; «Photographische Correspondenz», 1898, pag. 243.

²⁾ Bei Eosin wirkt Ammoniakzusatz ziemlich auffallend. Erythrosin ist in seiner sensibilisierenden Wirkung für Bromsilbergelatine weniger von Ammoniakzusatz abhängig.

wiedergegeben sind. Es sei bemerkt, dass die Erythrosinplatte (Tabelle XXIV) und die Eosinplatte (Tabelle XXVI) gleichzeitig verarbeitet wurden, somit sind ihre Resultate unmittelbar vergleichbar.

Der Vergleich verschiedener Erythrosin- und Eosinplatten ist für die Praxis interessant, weil zur Herstellung von Dreifarben-Negativen und anderen auch solche Platten hinter grünen Lichtfiltern verwendet werden. An der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dass Eosin-Badeplatten hinter grünen Lichtfiltern die grünen Bildstellen gleichsam schärfer aus der polychromen Umgebung herausgeschnitten und präziser im photographischen Negative wiedergeben als Erythrosin-Badeplatten. Ein Blick auf die Curven in Tafel XVI gibt die Erklärung zu dieser Erfahrungsthat. Die Eosinplatte gibt einen schmäleren grünen Bezirk wieder, während Erythrosin nicht nur eine breitere Spectralregion umfasst, sondern auch in dem in Tafel XVI vorgeführten Falle bei längerer Belichtung Mangel an Contrasten in den hohen Lichtern aufweist.

Die Erythrosin-Ammoniak-Badeplatte hat wohl die grösste Lichtempfindlichkeit im Gelbgrün; sie ist grösser als bei Erythrosin-Emulsion (in der Substanz gefärbt) und ist — wie erwähnt — auch der Eosin-Badeplatte an Empfindlichkeit überlegen. Die hohe Empfindlichkeit ist aber in ersterem Falle mit der unangenehmen Eigenschaft verknüpft, dass die starken Belichtungen rasch die Phänomene der Überexposition und Solarisation geltend machen, das heisst, dass die Gradation in hohen Lichtern mangelt und Monotonie auftritt. Nur wenn man die genügend kurze, correcte Exposition trifft, ist die Gradation eine gute.

Es geht aus allen diesen Befunden hervor, dass streng genommen jede photographische Platte eine besondere charakteristische Schwärzungscurve für die einzelnen Strahlen verschiedener Wellenlänge hat¹⁾.

Bei der Sensitometrie gewöhnlicher Platten ist das ziemlich constante Blau-Maximum mit den analog wirkenden Nachbarbezirken (Blauviolett) für den Verlauf der charakteristischen Curve massgebend; in diesem Sinne gibt die Prüfung mit der Benzinkerze ein befriedigendes Bild über das Verhalten der Bromsilbergelatine gegen blauviolette Strahlen, welche dem Maximum seiner Eigenempfindlichkeit im Spectrum entsprechen.

Anders verhält es sich mit orthochromatischen Platten, welche je nach der Natur des sensibilisierenden Farbstoffes, seiner Concentration, Wirkungskdauer etc., ein enorm schwankendes Verhalten gegen das Spectrum aufweisen.

Über die Lage des Maximums und die relative Empfindlichkeit der sensibilisierten Platten gegen Orange, Gelb oder Grün einerseits und Blauviolett andererseits gibt die qualitative Prüfung im Spectrographen Aufschluss. Die Kenntnis der Gradation oder charakteristischen Curve erfordert Opacitätsmessungen.

Um einen Einblick über den Zusammenhang der Gradation photographischer Platten und ihrer Schwärzungscurven im Spectrum zu gewinnen, sensibilisierte ich eine Bromsilberplatte mit einem mittelmässigen Farbensensibilisator für Gelbgrün, dem Congoroth²⁾, von welchem ich wusste, dass es mangelhafte orthochromatische Wiedergabe farbiger Gemälde bewirkt und etwas zu flauer Gradation in der Wiedergabe des Farbentonwertes neigt.

Die Platte wurde in einem Bade von 100 cm^3 Wasser, 2 cm^3 Congorothlösung (1:500) und 2 cm^3 Ammoniak 3 Minuten lang gebadet³⁾, getrocknet und dann mit der in Tabelle XXIV gemessenen Erythrosinplatte gleichzeitig untersucht. Die Schwärzungszahlen für verschiedene Wellenlänge im Spectrum bei steigender Exposition sind in vorstehender Tabelle XXVII enthalten.

¹⁾ Wahrscheinlich ist auch der Wert für p in der Formel $i \cdot t^p$, sowie der Einfluss des Intermittierens in ähnlicher Weise variabel.

²⁾ Congoroth und seine Verwandten beschrieb ich zuerst als mittelmässige Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine (s. pag. 60, I. Theil, dieser Abhandlungen).

³⁾ Congoroth ohne Ammoniak wirkt mittelmässig; weniger gut als mit Ammoniak; es wirkt weniger als Eosin mit Ammoniak und viel schlechter als Erythrosin.

Die Empfindlichkeitscurve der Congorothplatte gegen das Spectrum, s. Tafel XIV, und überdies die charakteristischen Schwärzungscuren für blaues Licht ($\lambda = 4500$ bis 4600) und für gelbgrünes Licht an der Stelle der Maximalwirkung ($\lambda = 5500$ und die benachbarten Stellen $\lambda = 5600$ und 5400) s. Tafel XV (Mittel mehrerer Versuche).

Aus diesen Befunden geht hervor, dass Congoroth wohl gut für Gelbgrün sensibilisiert, aber bei weitem nicht so gut wie Erythrosin; dies geht aus der geringen Maximalerhebung der Sensibilisierungscurve im Gelbgrün im Vergleiche zur starken Blauwirkung hervor. Die Congoplatte war länger entwickelt worden als die Erythrosinplatte, um das Sensibilisierungsband kräftiger zu erhalten, weshalb auch die (an und für sich grössere) Blau-Empfindlichkeit umso stärker hervortrat.

Aus der charakteristischen Schwärzungscure der Congorothplatte geht hervor, dass mit verlängerter Belichtung die Blauwirkung immer mehr die Grüngelbwirkung überholt. Dies erklärt die schlechte praktische Verwendbarkeit der Platte, welche bei verschiedener Belichtung in scheinbar unregelmässiger Weise den Farbentonwert bald mehr, bald weniger schlecht wiedergibt.

Hiermit ist auch der experimentelle Beweis für meine vor einiger Zeit ausgesprochene Ansicht¹⁾ erbracht, dass nur jene orthochromatischen Platten (zum Beispiel gelbempfindliche) correcte Negative liefern, welche in der Region ihrer Farbensensibilisierung (zum Beispiel im gelben Lichte) bei zunehmender Lichtintensität eine Schwärzungszunahme beim Entwickeln erfahren, welche annähernd proportional der Schwärzungszunahme des reinen Bromsilbers unter dem Einflusse von weissem (oder besser blauviolettem Lichte) ist. Für die rasche Beurtheilung des Wertes einer orthochromatischen Platte sind jedoch progressive Belichtungsreihen und Opacitätsmessungen an entsprechend vielen Stellen bestimmter Wellenlänge im Spectrum zu zeitraubend.

Wenn daher die Stelle des Sensibilisierungsbandes einer orthochromatischen Platte im Spectrographen qualitativ genau bekannt ist²⁾, so genügt es, die charakteristische Schwärzungscure

1. für den weniger brechbaren Spectralbezirk von Grün bis Gelb und Orangeroth summarisch zu ermitteln, weil dort nur das Farbensensibilisierungs-Maximum und die benachbarten Stellen sich geltend machen;
2. die Schwärzungscure für das gesammte weisse Licht (respective Bogenlicht), also für die grün-gelbe bis orangerothe Zone inclusive der blauvioletten zu ermitteln und eventuell
3. die Empfindlichkeit gegen Blauviolett allein.

Die sub 1. erwähnte Versuchsreihe kann durch Vorschalten von gelben Lichtfiltern erfolgen, wozu ich früher eine 1 cm dicke Schichte einer 1%igen Lösung von Kaliumbichromat (1:100) vorge schlagen habe³⁾ und neuerdings auch eine ebenso dicke Lösung von 4%igem Kaliummonochromat in Anwendung brachte.

Diese gelben Lichtfilter absorbieren alle blauvioletten (inclusive den ultravioletten) Strahlen und lassen Roth, Orange, Gelbgrün fast ungeschwächt durch. Während die grüne Region des Absorptionsspectrums beim 1%igen Kaliumbichromat schon erhebliche Lichtverluste zeigt (von $\lambda = 5300$ und 5200 gegen Blau), ist dieselbe Zone im Absorptionsspectrum des 4%igen Kaliummonochromat noch sehr lichtstark⁴⁾; durch letzteres dringt übrigens das Roth von *A* angefangen bis *E* fast ungeschwächt durch

¹⁾ «Photographische Correspondenz», 1899, pag. 316.

²⁾ Die Ermittlung der Lage des Sensibilisierungsbandes einer orthochromatischen Platte muss stets allen anderen Proben vorausgehen.

³⁾ Vergl. pag. 37, III. Theil, dieser Abhandlungen.

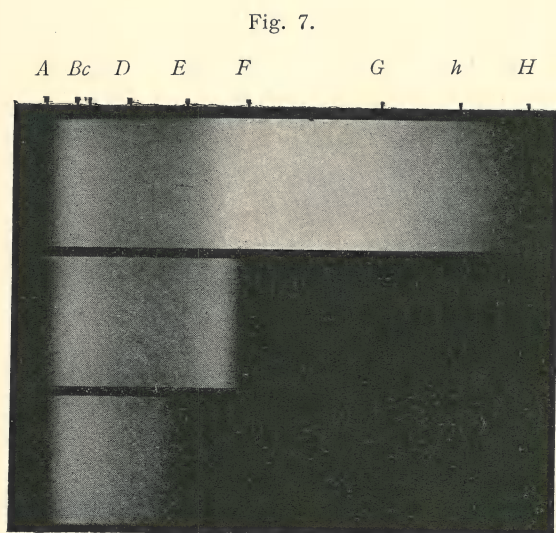
⁴⁾ Hierauf hat K. Vierordt in seiner Abhandlung: Die «Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren», 1873, pag. 90, hingewiesen. Durch Photographieren dieser Absorptionsspectren auf Erythrosinplatten fand ich dasselbe Resultat. Eine 0.1%ige Lösung von Kaliumbichromat lässt wesentlich mehr Blaugrün bis Hellblau durch, als 4%iges Monochromat. (In dem Werke von G. und H. Krüss: «Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse», 1891, pag. 41 sind die Absorptionsscurven des Monochromates nach Vierordt's Messungen im rothen Bezirke ungenau reproducirt.)

und auch die Region bei $\lambda = 5200$ bis 5100 wird wenig geschwächt, dagegen das Blauviolett gut abgeschnitten (vergleiche Fig. 7¹⁾).

Da diese gelben Lichtfilter alle blauviolett Strahlen des Spectrums genügend scharf absorbieren²⁾, so kommt nun die Empfindlichkeit des Sensibilisierungsbandes (welches zuvor spectrographisch in seiner Sensibilisierungscurve festgelegt werden muss) exclusive der Eigenempfindlichkeit des reinen Bromsilbers zum Ausdruck. Eine Probe ohne Gelbfilter gibt die Gesamttempfindlichkeit der Platte für die Sensibilisierungsstelle und inclusive der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blauviolett.

Dabei ist vorausgesetzt, dass man den Lichtverlust ziffernmässig kennt, welchen das Lampenlicht beim Durchgange durch die gelbe Chromatlösung (gesamter Lichtverlust durch Reflexion und Absorption) erleidet. Diese Grösse ermittelte ich mittelst eines kleinen Gitterspectrographen, welcher das Spectrum erster Ordnung von Roth bis Ende des Violett auf eine 30 cm lange Platte entwarf. Es wurde

auf eine Gas-Argandflamme (sogenannter Siemens'scher Präcisionsbrenner) eingestellt und farbenempfindliche Platten sowohl mit, als ohne gelbes Lichtfilter in Grenzen von 1 bis 10 Minuten belichtet, zugleich entwickelt, im Mikrophotometer die Stellen der Maximalwirkung der einzelnen Streifen gemessen, ebenso die Nachbarstellen von 30 zu 30 Angström'schen Einheiten und dann die Expositionszeiten gesucht, welche gleichen Lichteffecten entsprechen. Die Versuche ergaben für eine Steinheil'sche planparallele Wanne mit 4 mm dicken, weissen Spiegelscheiben und einer 1 cm dicken Schichte von Kaliumbichromatlösung (1:100) für Benzin- oder Gaslicht in der Region von Orangeroth bis Grün eine von Roth bis zu der Wellenlänge $\lambda = 5300$ oder 5200 mittlere Schwächung des einfallenden Lichtes bei einer Versuchsreihe von 1 auf 0.82 , bei einer zweiten Reihe von 1 auf 0.76 , also im Mittel durchschnittlich auf 0.79 . Für eine 4% ige Kaliummonochromatlösung in 1 cm dicker Schichte ergab sich eine ebensolche Schwächung für eine weiter aus Grün sich erstreckende Spectralregion (bis circa $\lambda = 5000$). Dar-



1. Spectrum von Gaslicht (durch eine mit Wasser gefüllte Absorptionswanne auf eine mit «Wollschwarz» sensibilisierte Platte fallend). — 2. Dasselbe nach Durchgang durch eine 1 cm dicke Schichte von 4% iger Kaliummonochromatlösung. — 3. Dasselbe nach Durchgang durch 1% ige Kaliumbichromatlösung von derselben Dicke.

über hinaus, weiter gegen Blau, wird die Schwächung rasch eine bedeutende. Diese Zahl ergibt die Correction, um welche man die Sensitometeranzeige hinter dem Filter erhöhen muss, um sie auf frei einfallendes, ungeschwächtes Licht der genannten Spectralregion zu beziehen. Da beim Scheiner'schen Sensitometer eine Nummer zur nächsten im Lichtintensitätsverhältnisse 0.78 zu 1 steigt, so nähert sich

¹⁾ Für das menschliche Auge wird die Wirkung des Roth durch das wenig geschwächte complementäre Grün ausgelöscht und man nimmt den Effect der gelben Strahlen wahr, wodurch die Monochromatlösung den Eindruck eines reinen, gelben Farbtones macht, trotzdem nahezu das halbe sichtbare Spectrum fast ungeschwächt die Lösung passiert.

²⁾ Für die vorliegenden Sensitometerproben kommt die ziemlich schwache Scheiner'sche Benzinkerze in 1 m , höchstens $\frac{1}{3}\text{ m}$ Abstand bei einer Belichtungszeit von 1 Minute in Betracht. Bei diesen Belichtungen übt sowohl die 1% ige Bichromat-, als die 4% ige Monochromatlösung eine genügend absorbierende Wirkung von Blau bis Ultraviolett aus, so dass eine reine Bromsilberplatte hierbei keine Bildspur gibt. Die Bichromatlösung schützt rapide reine Bromsilberplatten bei Scheiner-Sensitometerproben bei $\frac{1}{3}\text{ m}$ Kerzenabstand sogar während 15 Minuten langer Belichtungsdauer; die 4% ige Monochromatlösung aber zeigte bei einem Versuche schwach 7° Scheiner an, welche auf die Wirkung des blaugrünen Lichtes nächst $\lambda = 5100$ zurückzuführen sind. Da alle einschlägigen Sensitometerproben orthochromatischer Platten aber nur bei 1 Minute langer Belichtung ausgeführt werden, so kommt die Empfindlichkeit des reinen Bromsilbers hinter diesen Gelbscheiben nicht zur Geltung.

die Correctur innerhalb der Beobachtungsfehler sehr 1⁰ Scheiner. Die Correctur erfolgt demnach mit genügender Genauigkeit, wenn man die Sensitometeranzeige einer orthochromatischen Platte hinter dem genannten Gelbfilter im Scheiner'schen Sensitometer ermittelt und die abgelesene Zahl um 1⁰ Scheiner erhöht. Das Resultat entspricht dem Schwellenwerte der Farbenempfindlichkeit in der Region der Sensibilisierung; auch die charakteristischen Schwärzungscurven für Grün, Gelb und Orangeroth können auf diese Weise construiert werden.

Um die Beurtheilung der Art und Genauigkeit dieser Messungen der Schwächung des Lampenlichtes durch die 1⁰/₁₀ige Bichromatlösung zu ermöglichen, theile ich die Messungen des Lichtverlustes einer kleinen Zone von der Wellenlänge $\lambda = 5660$ bis 5570 mit (Tabelle XXVIII), wenn eine Erythrosinplatte benützt wurde; sie hatte das Maximum der Sensibilisierung gegen Lampenlicht bei $\lambda = 5600$.

Tabelle XXVIII.

Belichtungs- zeit in Minuten	Aufnahmen im kleinen Gitterspectrographen (Gaslicht)							
	mit 1 cm dicker Kaliumbichromat- lösung (1:100)				ohne Lichtfilter			
	Schwärzung für die Wellenlänge							
	5660	5630	5600	5570	5660	5630	5600	5570
1	0·71	0·72	0·72	0·69	0·73	0·77	0·80	0·79
2	0·88	0·90	0·89	0·87	0·95	1·00	1·01	1·00
3	1·03	1·05	1·06	1·05	1·10	1·15	1·20	1·20
4	1·12	1·15	1·19	1·12	1·26	1·31	1·29	1·30
5	1·21	1·22	1·30	1·20	1·30	1·42	1·43	1·41
6	1·30	1·30	1·35	1·25	1·37	1·50	1·52	1·49
7	1·37	1·40	1·43	1·29	1·45	1·55	1·62	1·56
8	1·50	1·50	1·54	1·37	1·54	1·65	1·79	1·73
9	1·55	1·55	1·60	1·41	1·63	1·69	1·90	1·79
10	1·61	1·67	1·67	1·45	1·67	1·83	1·92	1·85

Ist die Correctionszahl von 1⁰ Scheiner für den durchschnittlichen Lichtverlust durch Vorschalten der Chromatwanne gegeben, so kann man mit genügender Genauigkeit die Differenz der Gesamtempfindlichkeit einer orthochromatischen Platte (wir wollen sie A nennen) zwischen der Empfindlichkeit derselben Platten mit vorgeschaltetem Lichtschirme (a , ferner vielleicht mit der Empfindlichkeit hinter Blauscheiben etc.) ermitteln. Bei einer gewöhnlichen Platte wird $a = 0$ sein, das heisst, die Gesamtempfindlichkeit ist auf Rechnung des blauen Spectralbezirkes zu setzen. Bei einer guten orthochromatischen Platte wird a eine ansehnliche Grösse erreichen; je mehr die Sensitometerzahl für gelbe Lichtfilter (a) sich der Sensitometerzahl für die Gesamtempfindlichkeit (A) nähert, desto mehr dominiert die Farbenempfindlichkeit im Hellgrün bis Orange¹⁾. Die Differenz A bis a ist somit eine für die Beurtheilung einer orthochromatischen Platte wichtige Grösse.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob die 1⁰/₁₀ige Kaliumbichromatlösung als Lichtfilter für alle Fälle genügt, oder ob die merkliche Schwächung des grünen Lichtes durch das Bichromat nicht vielleicht Störungen bei der Prüfung orthochromatischer Platten verursacht, welche das Sensibilisierungsmaximum weiter gegen Grün haben.

Die von mir angestellten Experimente zeigten, dass alle roth-, orange-, gelb- und gelbgrünempfindlichen Platten (zum Beispiel Erythrosin) ihr Sensibilisierungsmaximum hinter 1⁰/₁₀iger Bichromat-

¹⁾ Die Lage des Sensibilisierungsbandes ist natürlich im Spectrographen genau zu ermitteln und wird als bekannt vorausgesetzt.

lösung voll zur Geltung bringen. Bei Eosinplatten, deren Sensibilisierungsmaximum weiter gegen Grün liegt und deshalb in jene Spectralregion zu liegen kommt, wo Bichromat das grüne Licht der Benzinkerze schon merklich dämpft, beeinträchtigt dieses Lichtfilter die Genauigkeit der Sensitometeranzeige (bei Monochromatlösung als Lichtfilter ist dies nicht der Fall).

Dies geht aus Tabelle XXIX deutlich hervor, in welcher meine Opacitätsmessungen einer reinen Bromsilberplatte, einer Erythrosin- und Eosinplatte mit und ohne Kaliumbichromatfilter mitgeteilt sind.

Tabelle XXIX.

Secunden-Meterkerzen	Scheiner-Grade $\frac{1}{3} m$ Lichtabstand, 1 Min. Belichtung	Reine Bromsilberplatte, frei belichtet	Bromsilberplatte, gebadet mit			
			Erythrosin		Eosin und Ammoniak	
			frei belichtet	hinter 1%igem Kaliumbichromat	frei belichtet	hinter 1%igem Kaliumbichromat
0.38	15	—	0.33	—	—	—
0.48	14	—	0.36	—	—	—
0.61	13	—	0.42	0.26	—	—
0.78	12	—	0.50	0.30	—	—
0.99	11	0.27	0.64	0.34	0.28	—
1.3	10	0.30	0.81	0.41	0.33	—
1.6	9	0.33	0.97	0.52	0.39	—
2.0	8	0.40	1.29	0.65	0.46	—
2.6	7	0.50	1.54	0.82	0.57	—
3.3	6	0.64	1.82	1.00	0.71	—
4.2	5	0.75	2.09	1.21	0.87	—
5.4	4	0.89	2.42	1.47	1.09	—
6.9	3	1.09	2.7	1.74	1.31	—
8.8	2	1.25	undurchsichtig	1.98	1.55	—
11.2	1	1.42		2.25	1.79	0.26
14.3	a	1.52		2.5	1.93	0.29
18.2	b	1.65		2.8	2.10	0.30
23.2	c	1.75		—	2.25	0.33

Diese Tabelle zeigt, dass eine reine Bromsilberplatte bei Kerzenlicht merklich weniger empfindlich ist, als eine gut für Gelbgrün sensibilisierte Erythrosin-Badeplatte (Ammoniak-Vorbad und ammoniakalisches Erythrosinbad); die letztere Platte weist eine dreimal grössere Lichtempfindlichkeit gegen Kerzenlicht auf, als die ursprüngliche reine Bromsilberplatte, was auch mit den Beobachtungen der photographischen Praxis vollständig übereinstimmt. Hinter einem Bichromatschirme wird die Erythrosinplatte bei Scheiner-Kerze (1 m Abstand, 1 Minute) eine Empfindlichkeit $A = 15^0$ zeigen, dann gibt sie hinter Bichromatschirmen direct beobachtet 11^0 Scheiner, somit nach Vornahme der Correctur durch Addieren von 1^0 Scheiner die Gelbgrün-Empfindlichkeit $a = 12^0$ (bis 13^0) Scheiner.

Die Differenz A bis a ist somit bei dieser Sorte von orthochromatischen Platten $= 3^0$ Scheiner. Dieser Zahlenwert entspricht einer guten «orthochromatischen» Wirkung der Platten, jedoch ist bei solchen Platten die Gelbgrün-Empfindlichkeit noch immer nicht hoch genug, um farbentonrichtige Aufnahmen bei Tageslicht ohne Gelbscheibe machen zu können.

Die relativ hohe Gelbgrün-Empfindlichkeit, welche durch diese Sensitometeranzeigen kundgethan wird, ist auch durch die Spectrosensitometrie (s. Tafel XII) bestätigt; sie ist somit als zutreffend zu bezeichnen. Weit ungünstiger steht es mit der Prüfung von Eosinplatten hinter einem Schirme von 1%iger Kaliumbichromatlösung. Sie erscheinen hiebei sehr unempfindlich, so dass die Sensitometeranzeige hinter Bichromatschirmen nur $\frac{1}{14}$ der Empfindlichkeit bei freier Belichtung angibt.

Eosinplatten hinter Bichromatfilter stehen hinter Erythrosinplatten an Empfindlichkeit sogar um das 18fache zurück, das heisst, erstere geben $\frac{1}{18}$ der Empfindlichkeit von letzteren im Sensitometer an. Diese Anzeige ist insofern falsch, als die Spectrosensitometrie correct angibt, dass die Sensibilisierung im Grün bei Eosin circa $\frac{1}{4}$ jener beträgt, welche Erythrosin für Gelbgrün äussert. Der Grund dieser irreführenden Anzeige liegt darin, dass die Bichromatlösung das Grün der Lichtquelle sehr gedämpft hat.

Dies bewog mich, das Bichromatfilter für diese Proben aufzugeben und nur die 4%ige Kaliummonochromatlösung in 1 cm dicker Schichte zu jenen Sensitometerproben zu verwenden, bei welchen ich das Sensibilisierungsband getrennt von der Gesamttempfindlichkeit und der Blau-Empfindlichkeit messen wollte. Prüft man Eosinplatten, Erythrosinplatten und andere weiter gegen Gelb, Orange oder Roth sensibilisierte Platten hinter diesem Monochromatfilter, so schneidet man mit genügender Präci-

Tabelle XXX.

Secunden-Meter-Kerzen	Scheiner-Grade, $\frac{1}{3} m$ Lichtabstand, 1 Minute Belichtung	Reine Bromsilberplatte I	Gute Erythrosinplatte des Handels	
			frei belichtet II	hinter 4% Kaliummonochromat III
0.38	15	—	0.36	—
0.48	14	—	0.41	0.35
0.61	13	—	0.44	0.37
0.78	12	—	0.52	0.42
0.99	11	0.31	0.55	0.48
1.3	10	0.35	0.61	0.55
1.6	9	0.40	0.69	0.63
2.0	8	0.45	0.75	0.70
2.6	7	0.53	0.85	0.77
3.3	6	0.65	0.97	0.85
4.2	5	0.75	1.05	0.91
5.4	4	0.85	1.16	1.04
6.9	3	0.94	1.27	1.14
8.8	2	1.07	1.33	1.25
11.2	1	1.15	1.36	1.32
14.3	a	1.21	1.40	1.37
18.2	b	1.30	1.44	1.39
23.2	c	1.40	1.45	1.42

sion die Zone der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers (im Blauviolett) ab und kann die Empfindlichkeit des Sensibilisierungsbandes ohne störende Nebeneinflüsse messen.

Die mit Benützung der Kaliummonochromatwanne gewonnenen Sensitometerresultate stimmen mit den Ergebnissen praktischer photographischer Expositionsversuche, sowie der Spectrosensitometrie befriedigend überein.

Dies zeigen nachfolgende Versuche.

Corrigiert man die Rubrik III (Tabelle XXX) durch Addieren von 1° Scheiner, so ergibt sich, dass die sensitometrische Anzeige hinter Monochromat um 1° Scheiner oder sogar etwas weniger hinter der Sensitometeranzeige bei frei einstrahlendem Benzinkerzenlichte zurückbleibt. Das ist ein Kriterium für die hohe Sensibilisierungswirkung des angewendeten Farbstoffes für die weniger brechbaren Strahlen (in diesem Falle gelbgrün).

Die Erythrosinplatten geben hinter Monochromatfilter nahezu dieselbe Sensitometeranzeige als hinter Bichromatfilter, somit kann man auch für diese und andere gelbgrün-, gelb-, orange- oder rothempfindliche Platten bei der Verwendung der 4%igen Kaliummonochromatlösung in 1 cm dicker Schichte (mit Correctur von +1° Scheiner) bleiben.

Bei praktisch verwendeten Rothsensibilisatoren, zum Beispiel Nigrosin, Diazoschwarz, Wollschwarz (s. E. Valenta: «Photographische Correspondenz», 1898, pag. 314 und 1900, pag. 102) ergibt sich eine Differenz von A bis $a = 5$ bis 13^0 Scheiner.

Bei mittlerem Sensibilisierungseffect ist die Differenz A bis $a = 2$ bis 3^0 Scheiner in beiden Fällen. In besonders günstigen Fällen fand ich sogar die Differenz A bis a noch kleiner, nämlich 1 bis 2^0 Scheiner, ja bei Erythrosinsilberplatten ist die Gelbgrün-Empfindlichkeit mitunter so hoch und die Blauempfindlichkeit so gedrückt (namentlich wenn gelbe Farbstoffe der Emulsion selbst beigemischt werden, was bei gewissen Handelssorten von orthochromatischen Platten geschieht), dass die Empfindlichkeit mit und ohne Monochromat-Lichtfilter nahezu dieselbe Sensitometeranzeige (Differenz kaum $\frac{1}{2}^0$ Scheiner) geben.

Aus diesen Tabellen XXIX, XXX und XXXI kann man ferner entnehmen, dass die Gradation der reinen Bromsilberplatte und der von derselben Mutteremulsion hergestellten Erythrosinplatte annä-

Tabelle XXXI.

Secunden-Meter-Kerzen	Scheiner-Grade, $\frac{1}{3} m$ Lichtabstand, 1 Minute Belichtung	Reine Bromsilberplatte I	Eosin-Badeplatte mit Ammoniak	
			frei belichtet II	hinter 4% Kaliummonochromat III
0.610	13	0.40	0.38	—
0.779	12	0.44	0.40	—
0.994	11	0.47	0.45	—
1.263	10	0.54	0.48	—
1.604	9	0.65	0.52	—
2.046	8	0.74	0.58	—
2.614	7	0.83	0.68	—
3.3	6	0.93	0.81	0.36
4.2	5	1.03	0.97	0.40
5.4	4	1.10	1.08	0.49
6.9	3	1.21	1.19	0.52
8.8	2	1.35	1.30	0.60
11.2	1	1.47	1.40	0.66
14.3	a	1.50	1.46	0.74
18.2	b	1.55	1.53	0.80
23.2	c	1.63	1.61	0.86

hernd übereinstimmt, während die Eosinplatte etwas härter arbeitete; erst bei starken Lichtintensitäten wächst die Intensität des Sensibilisierungsbandes bei Eosin (übrigens auch bei Erythrosinplatten) bedeutend (s. Tabelle XXX).

Eosin-Badeplatten (mit Ammoniakzusatz) geben bei der Prüfung hinter 4% igem Monochromat (s. Tabelle XXXI) eine Sensitometerdifferenz A bis $a = 6^0$ bis 7^0 Scheiner, was auf eine mittelmässige Grün-Sensibilisierung deutet. Der Vergleich von Eosin- und Erythrosinplatten hinter Monochromatfilter im Scheiner-Sensitometer ergibt das richtige Empfindlichkeitsverhältnis von 1:4 oder 1:5, welches die Spectrosensitometrie und die praktische Photographie nachweist; die Correctheit der Anzeige der Sensitometerprobe hinter dem Monochromatfilter ist somit befriedigend.

Eine entsprechende Ergänzung liefert die Sensitometrie hinter Blaufilter von Kupferoxydammoniak-Lösung (3 g Kupfervitriol, 100 cm^3 Wasser nebst Ammoniak, in 1 cm dicker Schichte), welche ziemlich genau jenen Spectralbezirk durchlässt, welcher die Eigenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine im Blauviolett dominierend beeinflusst. Der Lichtverbrauch in diesem Blaufilter beträgt für gewöhnliche Brom-

silbergelatineplatten annähernd 3⁰ Scheiner, um welche Zahl die Sensitometeranzeige (analog wie beim Chromatfilter) corrigiert werden kann, wenn man die Anzeige auf frei einstrahlendes Benzinlicht reducieren will.

Die von mir empfohlene sensitometrische Probe von orthochromatischen Platten mit und ohne Monochromatfilter, sowie eventuell mit Blaufiltern und dergleichen ist zur Orientierung für ihre charakteristischen Eigenschaften somit geeignet. Die auf diese Weise innerhalb des Rahmens der gewöhnlichen Sensitometrie erhaltenen Angaben gestatten allerdings nur eine annähernde, keineswegs genaue Beurteilung. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die Gradation der orthochromatischen Platten mit und ohne gelben Lichtfilter nicht immer parallel geht, dass die Anfangswirkung der Belichtung bei verschiedenen orthochromatischen Platten je nach der Natur des Farbstoffes verschieden ist und dass bei geringer Lichtintensität Farbensensibilisatoren sehr geringe Wirkung zeigen, welche bei intensiver Anfangswirkung des Lichtes recht gut entsprechen. Deshalb kann man den Effect der Lichtwirkung für freies Kerzenlicht und solches hinter gelben Wannen nicht kurzweg eindeutig durch eine bestimmte Anzahl von Sensitometergraden ausdrücken. Für genauere Angaben wird die Construction der charakteristischen Curve der Platte mit und ohne Gelbwanne bei verschiedenen Lichtintensitäten unerlässlich sein und es sind die hiezu nöthigen Opacitätsmessungen nothwendig. Je mehr sich die Sensibilisierungszone sensitometrisch dem Verhalten der ursprünglichen Bromsilbergelatine nähert, umso leichter wird die Herstellung correcter Negative mit und ohne Farbenfilter gelingen. Bei Prüfung der Wirkungsweise von Sensibilisatoren wird sich die Angabe der gleichzeitig belichteten und entwickelten Mutteremulsion als nützlich erweisen.

Das hier in seinen verschiedenen Consequenzen beschriebene und begründete Sensitometersystem, welches vom Scheiner'schen Sensitometer ausgeht, liegt nunmehr in einer so bequem und sicher zu handhabenden Form vor, dass die Prüfung der Empfindlichkeit von photographischen Platten aller Art, die Wirkung von Sensibilisatoren, Entwicklersubstanzen, Verstärkern, Abschwächern etc. eine wesentliche Förderung erfährt.

Bezeichnung der Empfindlichkeit von Trockenplatten auf den Plattenschachteln und des Fabrikationsdatums bei Copierpapieren.

Von

J. M. Eder.

(«Photographische Correspondenz», 1900, pag. 170.)

Der berechtigte Wunsch nach Bezeichnung der Empfindlichkeit von Trockenplatten auf den Plattenschachteln macht sich andauernd geltend. Zweifellos ist die Empfindlichkeitsangabe bei photographischen Platten (gute Gradation und genügende Schleierlosigkeit vorausgesetzt) für den Handelsverkehr sowie zur Orientierung für die Consumenten von hohem Werte; andererseits sichert sie den Fabrikanten vor Recriminationen, hervorgerufen durch unsachgemässe Belichtung der Platten.

Die meisten Trockenplattenfabrikanten Österreichs und Deutschlands verhalten sich derzeit ablehnend. Trotzdem halte ich die Empfindlichkeitsangabe auf den Trockenplattenschachteln für ein Bedürfnis, dem sich die Trockenplattenfabrikanten auf die Dauer nicht werden verschliessen können.

In diesem Sinne sprach sich auch die photographische Section am III. Internationalen Congresse für angewandte Chemie in Wien («Photographische Correspondenz», 1898, pag. 478¹⁾) aus.

Es mag diese Einführung den Fabrikanten unbequem sein, sicherlich aber wäre sie nützlich für Käufer und Verkäufer und für die Sicherheit bei photographischen Aufnahmen im Allgemeinen.

Dass die Durchführung dieser Vorschläge möglich ist, beweist das Vorgehen zahlreicher englischer Trockenplattenfabrikanten, welches als Vorbild dienen kann.

Zum Beispiel bezeichnet die Londoner Trockenplattenfabrik von Marion (Soho Square 23) auf der äusseren Verpackung die Empfindlichkeit nach Hurter und Driffield's Aktinograph und vor mir liegen drei verschiedene Sorten («Ordinary», «Porträt», «Instantaneous») von Marionplatten mit den aktinographischen Zahlen 45, 100 und 200. Ebenso tragen die Cadett-Platten von Cadett & Neall (Ashted, Surrey, England) aktinographische Zahlen oder «Standard Speed N^o» (nach Hurter und Driffield's Aktinograph), und zwar für die Sorten: «Ordinary» = 29, «Specialrapid» = 85, «Lightning» = 105; bei diesen Plattensorten ist sogar die Empfindlichkeitszahl für Oxalatentwickler einerseits, für Pyrogallol und Metol andererseits angegeben. Auch die «Imperial Dry plate Comp.», Lmt. (Cricklewood London N. W.) bringt alle ihre Platten mit Angabe der aktinographischen Zahlen in den Handel.

¹⁾ Vergl. pag. 37 dieser Abhandlungen.

Die Eastman Comp. (Kodak) gibt keine Films mehr aus, ohne Angabe der Empfindlichkeit nach Warnerke's Sensitometer und Angabe des Termines, bis zu welchem die Films entwickelt werden müssen; zum Beispiel tragen die mir vorliegenden Proben von Kodak-Films (bezogen von der Eastman Kodak Comp., Filiale für Österreich, Wien, I. Graben 29, R. W. Price) die Signatur «30° Sensitometer¹⁾; this film must be developed before 1. May 1900». («Dieser Film muss vor dem 1. Mai entwickelt werden».) Welche Verdriesslichkeiten sind den Photographen, Händlern und Fabrikanten erspart durch Anbringung dieser Notizen! Es ist diese ausgezeichnete Neuerung der Kodak Comp. wärmstens zu begrüßen und als wahrer Fortschritt zu bezeichnen.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass sich die englischen Plattenfabrikanten klugerweise nicht schämen, Platten auch mit niedrigen Sensitometerzahlen zu bezeichnen und die Rapidplatten entsprechend höher zu numerieren. Die photographische Fachwelt ist heute genug aufgeklärt, um sich von der Empfindlichkeit einer Platte allein nicht bestimmen zu lassen, wohl wissend, dass zu manchen Zwecken (wenn sie nur klar und mit guter Gradation arbeiten) wenig empfindliche Platten entsprechender sind.

Übrigens ist die Kenntnis der Empfindlichkeit der erwähnten englischen Platten, gemessen mit Scheiner's Normalsensitometer, von Interesse. Nach meinen Bestimmungen zeigten die englischen «Ordinary-Plates» eine Empfindlichkeit von circa 10° Scheiner, und die als «rapide Platten» bezeichneten Sorten und Eastman-Films 14 bis 15° Scheiner, und die Handelssorten höchster Empfindlichkeit wiesen sogar circa 17° Scheiner auf. Es entspricht dies meinen früheren Angaben, nach welchen die mittlere Empfindlichkeit guter gewöhnlicher Trockenplatten des Handels = 10° Scheiner anzunehmen ist.

Dieses Vorgehen englischer Trockenplattenfabrikanten verdient volle Nachahmung, wenn auch die aktinographische Zahl Hurter und Driffield's und Warnerke-Grade nach meiner Erfahrung entschieden weniger verlässliche Empfindlichkeitswerte geben als das Scheiner'sche Sensitometer, welches ich vor allen andern (am besten das grosse Modell, bezogen vom Mechaniker Toepfer in Potsdam) empfehle.

In der That bezeichnen Schattera in Wien, die Seccofilms-Gesellschaft in Berlin, sowie die Photochemische Industrie in Köln-Nippes ihre Platten- und Filmschachteln mit der Empfindlichkeit nach Scheiner-Graden, was freudig zu begrüßen ist.

¹⁾ Die Eastman Comp. benützt offenbar stark transparente Warnerke-Scalen, von welchen 30° ungefähr 23 bis 25° der üblichen Handelssorte entsprechen.

Kritische Bemerkungen über Sensitometrie.

Von

J. M. Eder.

(«Photographische Correspondenz», 1900, pag. 238 (I.); pag. 626 (II.); pag. 738 (III.); pag. 740 (IV.))

I.

Die optische und chemische Photometrie begnügt sich derzeit ziemlich allgemein mit der Amylacetatlampe; die optische Sensitometrie bedient sich als Vergleichslichtquelle oft der Benzinkerze, wie dies Prof. Dr. Weber bei seinem Photometer seit langer Zeit gethan hat, ohne dass man diesem Instrumente wissenschaftliche Unbrauchbarkeit vorgeworfen hätte.

Auch die chemische Sensitometrie kann in der überwiegenden Zahl von Fällen ganz gut mit der Benzinkerze auskommen. Vergleicht man verschiedene Sorten von photographischen Platten oder Entwicklern, prüft man ihre Empfindlichkeit, den Einfluss der Hervorrufungsart auf die Gradation oder Verrückung des Schwellenwertes der Platten (welcher Schwellenwert nicht für alle Entwickler constant ist, wie Herr Precht seinerzeit irrtümlich behauptet hatte), so erzielt man Resultate von ganz genügender Genauigkeit, um an die Lösung solcher Fragen herantreten zu können.

Dass die Kenntnis der Empfindlichkeit einer Plattensorte für die angewandte Photographie von Wert ist, darüber herrschte bisher bei allen Jenen, welche die Bedürfnisse der Photographen kennen, kein Zweifel. Die Angabe des Empfindlichkeitsgrades an Plattenschachteln ist daher ein vielseitiger Wunsch. Ein Theil der Händler und Fabrikanten empfindet diesen Wunsch allerdings als Unbequemlichkeit. Die Gründe dieses Verhaltens der Fabrikanten sind aber wohl andere, als jene, welche Herr Precht in einem Artikel im «Archiv für wissenschaftliche Photographie» anführt, indem er sagt: «Die Empfindlichkeitsangabe der Fabrikanten habe gar keine Bedeutung, weil die Empfindlichkeit der Platten mit der Zeit der Aufbewahrung wächst...». Und deshalb soll die Sensitometrie und die Angabe des Empfindlichkeitsgrades im Handelsverkehr wertlos sein?

Dies ist gewiss nicht der Fall, denn

1. wächst die Empfindlichkeit beim Lagern nicht ins Unbegrenzte, was jeder Plattenfabrikant weiss;
2. macht der Verkäufer bei ganz frischen Platten im schlimmsten Falle eine etwas niedrigere Sensitometeranzeige, als die Platten nach dem Lagern haben werden, was keinen Consumenten stören wird;
3. wenn ich also Rapidplatten kaufen will, so kann ich (wenn die Sensitometerangabe aus der Packung ersichtlich ist) nicht der Unzukömmlichkeit ausgesetzt werden, unempfindlichere Platten zu erhalten, als der angegebenen Zahl entspricht. Eine um einige Grade Scheiner empfindlichere Platte wird aber keinen Schaden anrichten und von Niemandem beanständet werden.

Herr Precht führte ferner an, «dass nicht einmal darüber eine Einigung erzielt ist, ob man die Angaben der Schwellenwerte durch die Wahl und chemische Beschaffenheit der Entwicklersubstanz hinausschieben kann». Nach Precht's eigenen Untersuchungen («Photographische Correspondenz», 1899, pag. 24) käme diese Frage hier nicht mehr in Betracht, weil er a. a. O. behauptete, «wie aus meinen (Precht's) photometrischen Messungen hervorgeht, ist für das gleichempfindliche Präparat die Entwicklerschwelle unabhängig von der Substanz des Entwicklers» (!). Alle anderen Photochemiker sind trotzdem anderer Meinung geblieben und speciell Herr Dr. Andresen unterzog sich der Mühe, zu beweisen, dass die citierte Precht'sche Behauptung falsch ist («Photographische Correspondenz», 1899, pag. 211).

Heute sind wohl Alle, vielleicht mit Ausnahme des Herrn Precht, darüber einig, dass der Schwellenwert einer Platte nebst anderen Factoren auch von der Entwicklersubstanz abhängig ist; deshalb benützt man (ebenso wie zum Beispiel Hurter und Driffield u. A.) auch den Eisenoxalat-Entwickler als Normalentwickler (s. meine Abhandlung: «System der Sensitometrie photographischer Platten»¹⁾) oder kann in einzelnen Fällen den Schwellenwert für andere Entwicklertypen angeben, wenn sie für gewisse Plattensorten vielleicht besonders günstig sind.

Die beim Scheiner-Sensitometer vorkommenden Fehler, welche vom angewendeten sensitometrischen Systeme abhängen, sind zu gering, um selbst beim sorgfältigen Arbeiten mit der photographischen Camera oder im Copierverfahren bemerkbar zu werden.

Die Reduction der Angaben von Scheiner'schen Benzinlampen auf Hefner'sche Normalkerzen erscheint mir ein nützlicher Behelf, weil sie eine gute Orientierung über die Lichtstärke gestattet. So zum Beispiel kommt man mit Hilfe dieser Reductionszahlen leicht dahinter, dass Herr Precht irrtümlich als Füllmittel seiner Scheiner-Lampe «Steinkohlenbenzin» angegeben hatte, während es in Wirklichkeit Petroleumbenzin war²⁾. Also ganz wertlos sind solche Reductionszahlen nicht.

Wer jedoch diese Reduction und die damit verbundenen Ungenauigkeiten bei Arbeiten, welche höhere Genauigkeit erfordern, vermeiden will, der kann und wird wohl bei der weniger bequemen Hefner'schen Amylacetatlampe bleiben, welche ich ja auch zum Ausgangspunkte meiner Arbeit wählte. Keinesfalls darf man aber dann derart vorgehen, dass man das Amylacetat in eine Scheiner'sche Benzinlampe füllt, was Herr Precht vor Kurzem als vermeintliche Verbesserung vorgeschlagen hatte, aber bei nachträglicher genauerer Prüfung selbst wieder verwerfen musste; es wäre dies eine Verschlechterung sowohl der Scheiner'schen als auch der Hefner'schen Lampe.

Wenn Herr Precht aber die Normallampen verbessern will und dabei künftig vielleicht annehmbare Vorschläge macht, so werde ich gewiss freudig seine Verbesserungen acceptieren. Derzeit lasse man sich also durch die Precht'schen Ausführungen in der Verwendung des Scheiner'schen Sensitometers für photographische Arbeiten nicht irre machen. Denn es ist mit der bisher üblichen Lichtquelle ein sehr nützlicher Behelf zum Studium photographischer Processe und Materialien, wie er in handlicherer und besserer Form bisher nicht vorliegt, geschaffen.

II.

Herr Precht war über vorhergehende Mittheilung, pag. 104, unangenehm berührt und wendet sich gegen dieselbe, ohne sachlich etwas Neues vorzubringen. Registrieren wollen wir, dass jetzt Herr Precht bemerkt: «Er habe die Brauchbarkeit der Benzinkerze zur Sensitometrie niemals bestritten».

¹⁾ Vergl. pag. 48 dieser Abhandlungen.

²⁾ Meine Vermuthung, dass Herr Precht irrtümlich Steinkohlenbenzin statt Petroleumbenzin angegeben hatte (vergl. pag. 46 dieser Abhandlungen) fand mittlerweile durch ihn selbst Bestätigung.

Wenn Herr Precht jetzt die Brauchbarkeit der Benzinlampe anerkennt, dann muss er, wenn er logisch vorgeht, die Prüfung des als Leuchtmaterial dienenden Benzins vornehmen. Nachdem ich Herrn Precht gezeigt habe, dass sein Versuch, die Qualität des Benzins durch eine simple Dichtenbestimmung festzulegen, ganz unzulänglich ist, so muss man die sehr nützliche Helligkeitsbestimmung (Reduction auf ein Normallicht) hinzufügen, welche ich für wichtig halte und deshalb darauf wiederholt hingewiesen habe. 25% Fehler wird ein anderer als Herr Precht hierbei nicht leicht erreichen. Ich habe also nicht die geringste Veranlassung, den von mir in meinem «System der Sensitometrie» vertretenen Standpunkt zu verändern. Man erinnert sich ferner wohl noch, wie Herr Precht vor längerer Zeit öffentlich empfahl, die Scheiner-Lampe mit Amylacetat zu füllen; ein oder zwei Monate später publicierte Herr Precht, er sei von dieser Amylacetat-Füllung auf Grund seiner Experimente wieder abgekommen. Letzthin publicierte er aber wieder, er habe bei Herrn Dr. Englisch eine geschickter adjustierte Lampe wieder gut brennen gesehen und scheint somit neuerdings anderen Sinnes über das Brennmaterial, womit er seine Benzinlampe füllen soll, geworden zu sein. Ich bleibe dagegen bei meiner Ansicht, welche ich auch in den Sitzungen des Wiener Photographischen Congresses vertrat, dass man für Zwecke der wissenschaftlichen absoluten Sensitometrie als Ausgangspunkt die Original-Hefner-Lampe benützen soll.

Bezüglich der Abhängigkeit des Schwellenwertes von der Entwicklersubstanz gibt Herr Precht zu, dass er nur jene Handelssorten geprüft hatte, von welchen Jedermann wusste, dass sie annähernd denselben Effect haben. Herr Precht kaufte nämlich seine Entwicklerproben aus dem Sortiment der Verschleisser photographischer Artikel. Bekanntlich sind die Händler so klug und erfahren, nur Entwickler annähernd gleicher Brauchbarkeit zu verkaufen und erklären dies bei etwaigen Anfragen den Kunden gerne. Herr Precht konnte natürlich unter diesen Umständen auch nichts Anderes über die Qualität der von ihm gekauften Entwickler finden, glaubte aber einen physikalischen «Satz» aufstellen zu sollen, dass der Schwellenwert der photographischen Platten von der Entwicklersubstanz unabhängig sei. Hätte Herr Precht sich aber sein Material von einem erfahrenen Photochemiker, zum Beispiel einem der Chemiker der betreffenden Fabriken (nicht durch die Verschleisser) auswählen lassen, so hätte er natürlich den entgegengesetzten «Satz» gefunden. Mit seinem, im Allgemeinen unrichtigen «Satz» vom constanten Schwellenwerte tritt Herr Precht einen (nicht sehr geordneten) Rückzug an und plaidiert in zunehmender Bescheidenheit für seinen «Satz» nur mehr mit Nachsicht der Genauigkeit.

Aber Herr Precht hat die Illusion, immer noch zu glauben, dass «sein Satz» die «meisten Leute interessiert», wobei Herr Precht offenbar an Leute denkt, welche sehr geringe Kenntnis von den Verschleissartikeln der Händler und dem Stande der modernen Entwicklerfabrikation haben.

Weiters erzählt Herr Precht, dass er Films gekauft habe, welche nach dreiwöchentlichem Lagern sehr schleierig geworden waren und nur zwei Grade im Sensitometer zeigten. Dies ist leider wenig neu. Es sind eben alte missliche Zustände, dass man selbst heute immer noch die Trockenplatten wie die Katze im Sacke kauft, ohne Garantie für Empfindlichkeit und Haltbarkeit. Diesem Misstande wollen ich und andere Fachgenossen entgentreten. Herr Precht ist aber anderen Sinnes; er verschliesst sich dieser logischen Consequenz und arbeitet an Belassung der alten Zustände mit einem geschäftigen Eifer, welcher einer besseren Sache würdig wäre.

Übrigens wenden wir uns nunmehr von technischen photographischen Fragen ab und constatieren nur im Vorübergehen, dass unter Anderen der alterfahrene Photograph L. Belitski gelegentlich der 29. Versammlung des «Deutschen Photographen-Vereines» in Berlin («Photographische Chronik», 1900, Nr. 68, pag. 440) den grossen Fortschritt, welcher durch die Einführung des Scheiner-Sensitometers für die praktische Photographie erwächst, wohl anerkannte und dies hervorhob.

Wir wollen schliesslich noch jene Anschauungen beleuchten, mit welchen Herr Precht bei einigen wissenschaftlichen Fragen der Sensitometrie auftrat. Er hat nämlich auch eine Nomenclatur für die charakteristischen Grössen eines Negatives (Dichte etc.) aufgestellt und in einer Artikelserie behandelt.

Herr Dr. R. Luther unterzieht in der «Zeitschrift für physikalische Chemie», 1900, Bd. XXXIII, pag. 252, diese Precht'schen Vorschläge einer Würdigung, welche interessant genug ist, um sie hier zu citieren: Keineswegs einverstanden kann sich Dr. Luther mit der von Herrn Precht benützten Bezeichnungsweise erklären. Herr Precht nennt nämlich den Bruchtheil des auffallenden Lichtes, welcher von einer Schicht durchgelassen wird, die Extinction oder den Extinctionscoëfficienten der Schicht. Darnach sollte — im Widerspruch mit dem Sinne des lateinischen Ursprungswortes — die Extinction einer Schicht umso grösser sein, je lichtdurchlässiger sie ist! Das Wort «Extinctionscoëfficient» wird übrigens schon längst in der Literatur zur Bezeichnung einer ganz anderen Grösse benützt. Ferner bezeichnet Herr Precht den von 1 abgezogenen Wert der «Extinction» mit dem Worte Absorption und schlägt diese Grösse als einfachstes und natürlichstes Mass für die Dichtigkeit des Silberniederschlages oder der Schwärzung vor. Die so definierte «Absorption» ist eine rechnerisch äusserst unhandliche Grösse und steht in keiner directen Beziehung zu dem, was man als die Flächenconcentration des lichtschwächenden Stoffes bezeichnen kann. Soweit die berechnete Kritik Dr. Luther's. Nebenbei bemerkt, sind aber die Precht'schen Vorschläge der Benennungen der sensitometrisch wichtigen charakteristischen Grössen der Negative nirgends acceptiert worden. Dagegen machte Dr. Luther sehr beachtenswerte und wohl motivierte Vorschläge einer Nomenclatur, welche sich ohneweiters auf die klar definierte Nomenclatur meines Systems der Sensitometrie beziehen lässt und auf welche ich noch zurückkommen werde.

III.

Um die Basis zur Aufstellung eines Systems der Sensitometrie zu sichern, müssen unrichtige Behauptungen über dieses Thema zusammenfassend recapituliert werden. Es handelt sich hierbei um eine Serie unrichtiger Angaben des Herrn Precht, welche als irreführend und die Sache schädigend aus der Fachliteratur zu tilgen sind.

1. Man kann die Scheiner'sche Benzinlampe nicht mit Steinkohlen-Benzol füllen, wie Herr Precht im «Archiv für wissenschaftliche Photographie» (October 1899) publicierte und wie es von da unbeanstandet in die photographische Fachliteratur überging. Erst als ich auf das Widersinnige dieses Vorganges in der «Photographischen Correspondenz», 1900, pag. 105, hinwies, gab im April 1900 Herr Precht zu, dass seine Angabe eine irrthümliche sei, ohne dass alle Fachschriften, welche die erste falsche Nachricht gebracht hatten, auch die Correctur publiciert hätten.

2. Die Scheiner'sche Benzinlampe muss mit Petroleumbenzin gefüllt werden und man kann dieselbe nicht ohne Weiteres mit Amylacetat füllen, wie Herr Precht ein andermal im «Archiv für wissenschaftliche Photographie» im November 1899, als die Frucht seiner Experimente und als «praktisch und recht zweckmässig» empfahl. Eigenthümlich ist es, wie Herr Precht schnell zur Hand mit Behauptungen aller Art ist. Mit der Controlle seiner Behauptungen nimmt er es aber nicht sehr genau (vergl. andere Fälle «Photographische Correspondenz», 1900, pag. 238), selbst wenn der betreffende Versuch in 5 Minuten auszuführen wäre. Jeder, der die Scheiner-Originallampe mit ihrem hohen und dichtgewobenen Saugdochte mit Amylacetat gefüllt hat und sie nur 5 Minuten lang brennen liess, wird die Unmöglichkeit erkennen, die Flamme genügend hoch zu halten, weil der Docht beim Höherstellen verkohlt.

Die Scheinerlampe hat alle charakteristischen Merkmale einer Ligroinlampe, während die Amylacetatlampe nur mit geringerer Dochthöhe eine brauchbare Flamme gibt. Wer mit Amylacetat arbeiten will, wähle gleich eine der ordentlich brennenden Typen der Amylacetatlampen, welche sowohl mit Spaltblende, als mit Cylinder schon längst vor Precht verwendet worden sind¹⁾; man halte aber

¹⁾ Auch in neuester Zeit hat Dr. Englisch eine derartige specielle Construction mit Amylacetat verwendet.

die Fiction nicht aufrecht, dass die normale Scheiner-Lampe vortheilhafter mit Amylacetat als mit Benzin zu füllen ist.

3. Die Scheiner'sche Benzinlampe ist eine vorzügliche Vergleichs-Normallampe, welche viele Stunden lang mit constanter Helligkeit brennt. Dass sich Herr Precht damit nicht gut zurechtfindet, ist sicher nicht das Verschulden der Lampe. Man darf dabei nicht vergessen, dass man keineswegs den Vorgang des Genannten nachahmen darf, welcher übersehen hatte, dass mit der alleinigen Dichtenangabe des Benzins eine genaue Identifizierung für photometrische Zwecke unmöglich ist. Ich habe ihn darauf aufmerksam gemacht («Photographische Correspondenz», 1900, pag. 240), dass Benzinsorten der gleichen Dichte nicht selten mit verschiedener Helligkeit brennen und dass man dies bei wissenschaftlichen Arbeiten beachten muss. Kein Fachmann wird daraus folgern, dass ich hierdurch die Benzinlampe discreditiert habe. Herr Precht verwechselt (etwas optimistisch) die Objecte meiner Kritik. Es soll aber nicht verschwiegen werden, dass meine Ausführungen wohl geeignet waren, den Arbeitsvorgang des Herrn Precht zu discreditiern, keineswegs aber die Benzinlampe an und für sich. Derjenige, welcher im guten Glauben den Ausführungen des Herrn Precht folgen würde, käme allerdings unfehlbar zu einer falschen Beurtheilung dieser vorzüglichen Vergleichslampe. Precht wendet sich, wie erwähnt, a. a. O. gegen die Benzinlampe, welcher er so abhold ist, dass er sich sogar zu dem Versprechen versteigt, andere bessere Normallampen, zum Beispiel mit Acetylen, erfinden zu wollen. Glücklicherweise war eine solche Acetylen-Normallampe schon von einem Anderen vor ihm erfunden worden, denn von der Precht'schen Erfindung hat man seither nichts weiter gehört. Charakteristisch ist es, dass derselbe Autor zufolge meiner Kritik später die Waffen streckt und dann auf einmal sagt: «er habe die Brauchbarkeit der Benzinlampe nie bestritten». Wir wollen dieses Zugeständnis gelten lassen, weil der Schlusseffect der Discussion darin besteht, dass Herr Precht seine von mir beanstandeten grundlosen Angriffe auf die Brauchbarkeit der Benzinlampe als Vergleichslampe zurückzieht.

4. Herr Precht sah sich also wohl oder übel gezwungen, das Bekriteln der Benzinlampe einzustellen, aber dafür gefällt ihm die Reduction derselben auf die in der ganzen Welt als Standard angenommene Hefner-Normallampe nicht. Er meint («Archiv für wissenschaftliche Photographie», März 1900), dass eine genaue photometrische Reduction der Benzinlampe auf die Amylacetat-Lampe (durch Vergleich der chemischen Gesamtstrahlung) «wegen ihrer verschiedenen spectralen Zusammensetzung» nicht möglich sei. Er behauptet, dass er in einer Abhandlung diesen Nachweis geführt habe (?). Precht schildert, wie diese Sache «sein Interesse so sehr gesteigert habe», wie er zu ganz «einwandfreien Versuchen übergegangen sei» («Archiv für wissenschaftliche Photographie», November 1899), und wie er endlich Sätze verkünden könne, welche dies beweisen. Herr Precht stiess aber bei seinen Versuchen, die er selbst als «einwandfrei» herausstreicht, auf Fehler im Betrage von 20%, ja 40%! sage zwanzig bis vierzig Procent! Wie man sieht, hat er seinen «einwandfreien» Versuchen eine recht breite Basis und ein grossartiges Fundament gegeben. Herr Precht sucht den Fehler nicht in seinen eigenen, mangelhaften, schlecht durchgeführten Experimenten und in seiner oberflächlichen Beweisführung, sondern er glaubt ein neues Fehlergesetz gefunden zu haben.

Als der Genannte seine «Befunde» mit viel Eclat und wenig Selbstkritik publicierte, und gegen Jene, welche ihm auf seinen Irrwegen nicht folgen wollen, eine recht aggressive Polemik einschlug, beobachtete ich ein zuwartendes Stillschweigen, in der Hoffnung, dass Herr Precht in einigen Monaten sich selbst corrigieren werde. Diesmal täuschte ich mich; Herr Precht klammerte sich an seine einwandfreien Experimente hartnäckig an. Als dann von mir genau stimmende photometrische Reductionszahlen von der Scheiner-Benzinlampe auf die Hefner'sche Amylacetatlampe publiciert wurden, welche Herrn Precht's Speculationen unbequem wurden, half er sich darüber hinaus, indem er den von ihm als «einwandfrei» declarierten Masstab, welcher mit den oben erwähnten groben Fehlern behaftet, daher notorisch falsch ist, als «Normalmasstab» erklärte. Dass dabei nur wieder Falsches herauskommen konnte, ist klar.

IV.

Wenn eine Sache durch eine Kette falscher Angaben in Verwirrung gebracht wird, so ist es etwas schwierig, das Wahre vom Falschen zu säubern. Folgenden typischen Fall will ich deshalb zur Klärung der Sachlage kritisch schildern.

1. Vor zehn Jahren veröffentlichte Prof. Dr. Miethe eine wertvolle Studie: «Zur Aktinometrie astronomisch-photographischer Fixsternaufnahmen» (Rostock 1890), welche in Fachkreisen wohl bekannt ist. Unter Anderem schreibt Miethe auf pag. 53 und 55, dass die photochemische Wirkung einer gewissen Menge Lichtes von der Wellenlänge λ für verschiedene Vielfache dieser Lichtmenge sich nicht gleichen, und dass demzufolge rothe Sterne je nach der Expositionszeit, welche man bei den photographischen Vergleichsaufnahmen einhält, im Verhältnis zu blauen und weissen Sternen einen stets wechselnden aktinometrischen Wert haben. Dabei hatte Dr. Miethe in correcter Weise vorausgesetzt, dass die rothen Lichtquellen so überwiegend viel rothes Licht ausstrahlen, dass wirklich dieses und nicht das noch beigemengte blaue Licht die photographische Arbeit verrichtet (a. a. O., pag. 56). Miethe hatte somit damals nachgewiesen, dass die spectrale Verschiedenheit der Lichtquellen die photographisch-photometrische Intensitätsbestimmung merklich beeinflussen könne.

Diese Angabe Miethe's ist ohne Zweifel für Lichtquellen stark verschiedener spectraler Zusammensetzung (und diese hatte Miethe im Auge) richtig. Hiermit stimmen auch meine Versuche mittelst des Gitterspectrographen über charakteristische Schwärzungscurven photographischer Platten mit Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge¹⁾.

2. Nun schreibt Herr Professor Dr. Precht in Heidelberg im «Archiv für wissenschaftliche Photographie», 1899, pag. 281, über das sogenannte «Purkinje'sche Phänomen», nach welchem für das menschliche Auge «zwei gleiche Intensitäten verschiedener spectraler Zusammensetzung nicht mehr gleich sind, wenn man sie in gleichem Verhältnisse vergrößert oder verkleinert»²⁾. Hieran anschliessend verkündet Herr Precht, dass er (d. i. Precht) das photographische Analogon zum Phänomen von Purkinje gefunden habe.

Es ist ohneweiters klar und deutlich, dass Herr Precht ganz dieselbe Sache wie Dr. Miethe beschrieben und den Gedanken und Ausspruch Dr. Miethe's sich zu eigen gemacht hat.

Trotzdem ist im ganzen Artikel des Herrn Precht der Name Miethe nicht ein einziges Mal genannt. Ich will zu Gunsten des Herrn Precht annehmen, dass nur mangelhafte Kenntniss der einschlägigen Fachliteratur das Motiv zu diesem Vorgange sei.

3. Nun kommt hierzu noch ein Nachspiel. Während der Satz Miethe's sicherlich für die von diesem untersuchten verschiedenfarbigen Lichtquellen gilt, kommt er gerade für jene speciellen zwei Lichtquellen (Amylacetat- und das an Farbe sehr ähnliche Benzinlicht), bei welchen Herr Precht die Nachentdeckung des Miethe'schen Satzes gemacht haben will, nicht zur Geltung.

Dies ist ein fatales Missgeschick für Herrn Precht. Noch fataler ist es, dass er sich mit seinen Behauptungen in eine Kette von weiteren Fehlern und unrichtigen Angaben verwickelt, welche mit der unerquicklichen Prioritätsfrage wohl nichts mehr zu thun haben, aber die wissenschaftliche Sensitometrie gefährden.

Ich fahre also in meiner mir selbst unangenehmen Aufgabe der Correctur der Angaben des Herrn Precht fort: Derselbe behauptet, dass die relative chemische Helligkeit der Benzin- und Amylacetat-

¹⁾ Vergl. pag. 48 dieser Abhandlungen.

²⁾ Die Änderung des Farbentones von Spectralfarben und Pigmenten bei abnehmender Lichtstärke wurde mit genauer Berücksichtigung der einschlägigen Literatur unter Anderem von E. Albert («Annal. d. Physik und Chemie», 1882, neue Folge, Bd. XVI) behandelt. Auf diese viel zu wenig beachtete Abhandlung des bekannten Erfinders der orthochromatischen Collodion-emulsion sei hier aufmerksam gemacht.

Lampe mit der Intensität und der Expositionszeit so beträchtlich schwankt, dass schon bei einer Entfernung der Lampe von $\frac{1}{2}$ auf 1 m die Benzinlampe beträchtlich dunkler erscheint, und zwar um 20 % und mehr!

Eine solche Behauptung setzte Precht mit mangelhaftem Versuchsmateriale, mit je einem Streifen einer Trockenplatte ohne ordentliche Controlversuche in die Welt. Glücklicherweise ist diese Behauptung ganz falsch. Die beiden erwähnten Normallampen sind einander spectral so ähnlich, dass sie sich ganz gut im constanten Verhältnis reducirten lassen (worauf ich wiederholt hingewiesen habe¹⁾, und Alles, was Herr Precht über die Unmöglichkeit der Reduction der Helligkeit einer Lampe auf die andere sagt, ist unrichtig, ist das Resultat schlecht angestellter Versuche!

Diese kurze vorläufige Mittheilung hat lediglich den Zweck, die Fachcollegen aufmerksam zu machen, dass sie Precht's diesbezügliche Angabe nicht bona fide aufnehmen. Es ist ja doch einem sorgsamem Kritiker, nämlich Dr. Luther («Zeitschrift für physikalische Chemie», Bd. XXXIII, pag. 245), der Irrthum passiert, dass er die von Herrn Precht als «einwandfrei» declarierten Thesen als experimentell begründet annahm und deshalb seine berechnete Kritik bloß auf die Unzulänglichkeit der Precht'schen theoretischen Schlussfolgerung bezog, nicht aber auch auf den experimentellen Theil ausdehnte. Es waren daher vielleicht vor allem die experimentellen «Befunde» des Herrn Precht mit mehr Misstrauen aufzunehmen gewesen. Nachdem ich mich der Mühe unterzog, diese «Befunde» Precht's zu überprüfen und mich genöthigt sah, seine Angaben für unrichtig zu erklären, werde ich das Zahlenmaterial meiner Messungen, welches die Vertrauenswürdigkeit von Herrn Precht's «einwandfreien» Versuchen eingehender beleuchtet, als es die Behauptungen Herrn Precht's vertragen, in der nachfolgenden Abhandlung publicieren.

¹⁾ Vergl. den vorangehenden Artikel, pag. 107.

System der Sensitometrie photographischer Platten (II. Abtheilung).

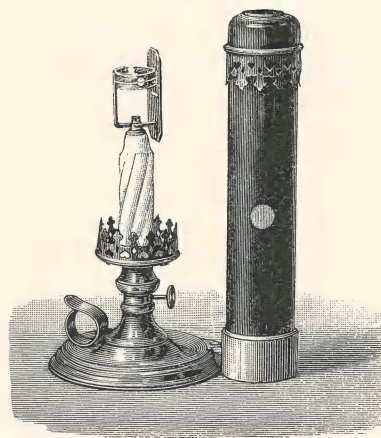
Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 6. December 1900.)

In meiner ersten Abhandlung über ein «System der Sensitometrie»¹⁾ bildeten die photographischen Veränderungen der Bromsilberplatten nach der Einwirkung einer constanten Lichtquelle den hauptsächlichsten Gegenstand meiner Untersuchungen über Empfindlichkeit, Schwellenwert, variable Schwärzungscurven etc. Dieselben Methoden sind zur Photometrie der chemischen Helligkeit verschiedener Lichtquellen verwendbar; jedoch kommen hiebei mannigfache Nebenumstände in Betracht, welche für die Genauigkeit dieser Methode von beträchtlichem Einflusse sind und bisher noch wenig oder mit widersprechenden Ergebnissen bearbeitet worden sind. Da meine Arbeiten auf der Verwendung des (von mir mit einigen Abänderungen versehenen) Scheiner'schen Sensitometers basieren, und da andererseits die Constanten dieses Instrumentes in allen Details noch nicht publiciert sind, so gehe ich zunächst auf einige dieser Details (im Nachtrage zu der in meiner ersten Abhandlung gegebenen allgemeinen Beschreibung) näher ein. Der Ausschnitt der rotierenden Scheibe des Scheiner-Sensitometers (s. Fig. 5, A, meiner ersten Abhandlung) ist in der Tafel in genauer Zeichnung, mit eingeschriebenen Gradzahlen, abgebildet, wobei die Achse der rotierenden Scheibe nächst *M* angebracht ist, die Linie *L—L* den Scheibenumfang bezeichnet und die voll ausgezogenen Linien die ausgeschnittenen Felder der Scheibe in natürlicher Grösse darstellen. Bekanntlich steigt hiebei die zur Wirkung kommende Lichtmenge von einem Scalenfelde zum nächsten im Verhältnisse von 1:1·27. Die Scheiner'sche Benzinlampe (bezogen vom Mechaniker Toepfer in Potsdam), welche sich vortrefflich als secundäre Standard- (Vergleichs-) Lampe bewährte, wurde von mir zum Gegenstande neuerlicher Versuche gemacht, weshalb sie zunächst genauer beschrieben werden soll. Die Aussenansicht zeigt Fig. 8. Sie entspricht dem Typus einer soge-

Fig. 8.



¹⁾ Vergl. pag. 48 dieser Abhandlungen.

nannten «Ligroinlampe» mit grosser Höhe des Saugdochtes; der letztere ist dicht gewoben und durch ein Zahnrad verstellbar. Die Höhe der Dochthülse beträgt 14 cm, der Durchmesser 6 mm. Der Ligroinbehälter im Lampenfusse fasst über 100 cm³ des Leuchtmaterials. Die Flammenhöhe, welche mittelst eines Diopters controliert wird, beträgt 28 mm.

Der Diopter besteht in seiner (auf meine Anregung hin ausgeführten) neuen Form aus einem durchlochten Blechringe, der rings um die Mitte als Höhenmarke für die Flammenspitze einen feinen Draht trägt. Die Flamme wird seitlich durch ein Fensterchen abgeblendet; der horizontale Spalt in diesem Fensterchen ist 1 mm hoch und 15 mm breit; die Unterkante liegt 14.5 mm, die Oberkante 15.5 mm über der Dochthülse. Die Entfernung des Fensterchens von der Dochtaxe beträgt 14 mm. Der rothe Glascylinder, welcher die Flamme einschliesst, hat einen Durchmesser von 45 mm und eine Höhe von 23 cm. Das runde Loch im Cylinder¹⁾, welches das durch die Spalte fallende Licht frei austreten lässt, besitzt einen Durchmesser von 17 mm. Die Entfernung der rotierenden Scheibe von der photographischen Platte (Schichtseite) beträgt 11 bis 12 mm.

Die Anwendung des Scheiner-Sensitometers ist bereits in meiner früheren Abhandlung (a. a. O.) genau beschrieben, so dass ich nichts hinzuzufügen habe.

Prüfung der Constanz der Benzinlampe.

In der Fachliteratur wird die Constanz der Helligkeit der Benzinlampe für optisch-photometrische Zwecke nicht in Frage gestellt²⁾ und für kurze Brenndauer hatte ich auch die Constanz ihrer photographischen Wirksamkeit beobachtet.

Trotzdem unterzog ich die Beständigkeit der Scheiner'schen Benzinlampe bei sehr ausgedehnten Brennzeiten einer Revision. Es wurden mir nämlich Bedenken mitgeteilt, ob denn das Benzin (Ligroin), welches keinen einheitlichen Siedepunkt hat, sondern dessen Siedegrenze zum Beispiel zwischen 60 bis 100° C. schwankt³⁾, sich nicht während der Brenndauer entmische.

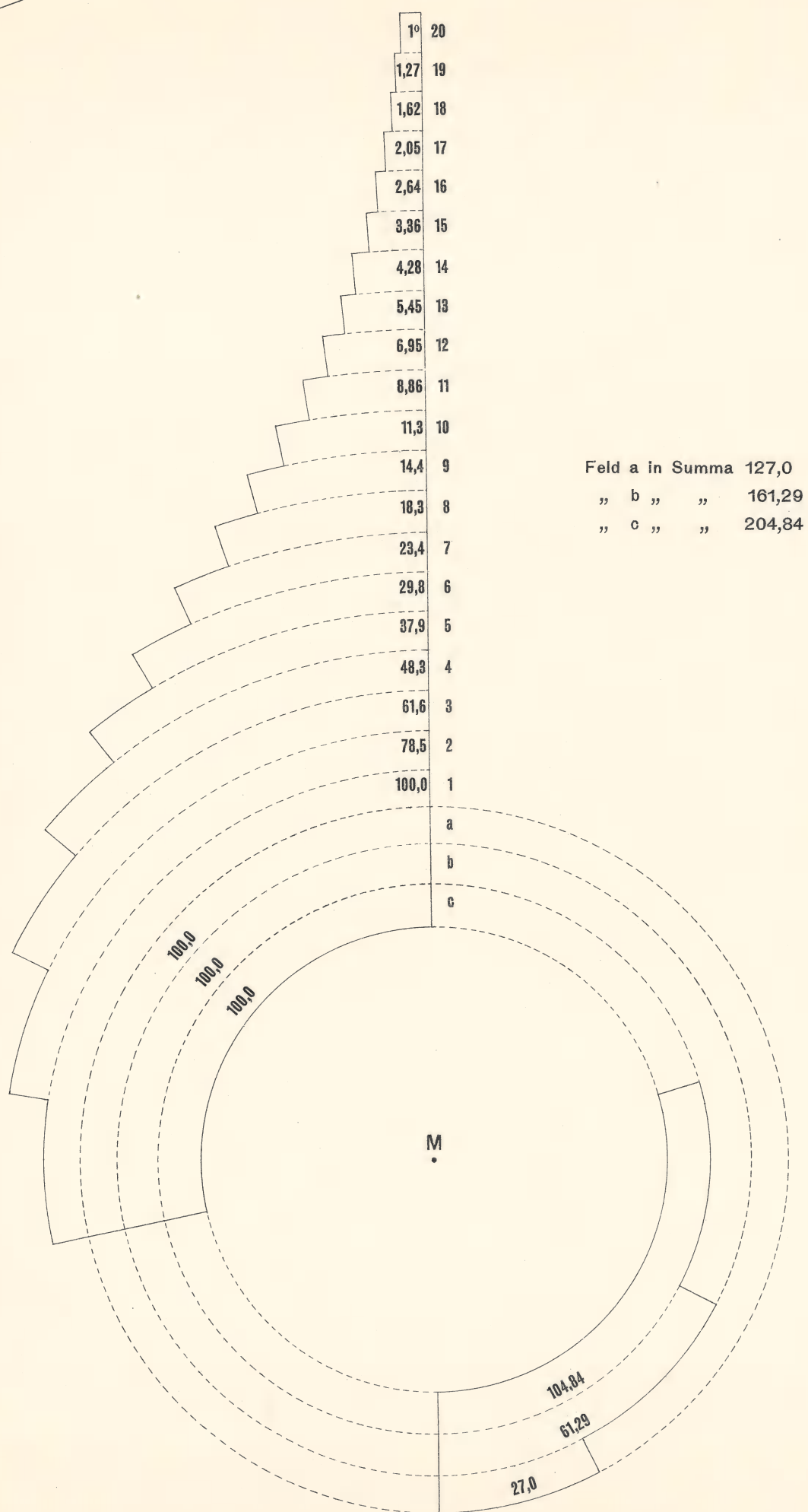
Da thatsächlich verschieden siedende Fraktionen des Ligroins etwas verschiedene Leuchtkraft besitzen, so erschien eine neuerliche genaue Prüfung dieser Frage wünschenswert, obschon niemals das Ligroinreservoir der Lampe sich während mehrstündigen Brennens soweit erwärmt, dass partielles Abdestillieren zu befürchten wäre.

Die Prüfung der photochemischen Helligkeit der Benzinkerze wurde mittelst des Scheiner-Sensitometers unter Anwendung photographischer Bromsilber-Trockenplatten, Normal-Eisenoxalatentwicklung (Entwicklungsdauer 5 bis 6 Minuten), die Bestimmung der photographischen Schwärzung mittelst des

¹⁾ Bekanntlich beeinflusst das Anbringen eines die Luftzufuhr hindernden Lampencylinders die Helligkeit und Farbennuance der Flammen. Auch bei der Benzinflamme macht sich eine Steigerung der Helligkeit nach Aufsetzen eines Lampencylinders geltend und zugleich brennt die Flamme viel ruhiger. Ist der Lampencylinder in der Flammenhöhe mit einer Ausschnittsöffnung versehen, wie dies bei der Scheiner-Lampe der Fall ist, so hängt der photometrische Helligkeitswert der Flamme auch von den betreffenden Dimensionen des Lampencylinders ab.

²⁾ Hefner-Alteneck fand («Elektrotechn. Zeitschr.», 1883, Band IV, pag. 455), dass Benzinlampen eine sehr gleichmässige Helligkeit haben; sie sind als primäre Standards nicht empfehlenswert, weil Benzin ein undefinierbares Gemenge von Kohlenwasserstoffen ist. Als Vergleichslichtquelle (secundäre Standard) verwendet L. Weber bei seinem Photometer eine kleine Benzinlampe. Auch F. Uppenborn stellte fest («Centralblatt für Elektrotechnik», 1888, Bd. X, pag. 486), dass die Benzinlampe eine ausserordentliche Constanz der optischen Helligkeit mit grosser Bequemlichkeit der Handhabung vereinige und dass sie vorzüglich als Vergleichsquelle geeignet sei. Neuerdings empfiehlt sie Stine in seinem Werke «Photometrical measurements», 1900, pag. 194, für die Zwecke der optischen Photometrie. Als Scheiner die Benzinlampe zur photographischen Sensitometrie empfohlen hatte, wurde sie von mir am III. Internationalen Congress für angewandte Chemie in Wien, 1898, zur Annahme vorgeschlagen, jedoch mit dem Zusatz, dass man sie als secundären Standard benütze und ihre Helligkeit auf das Hefner'sche Amylacetatlicht als primären Standard reduciere.

³⁾ Ich benütze stets Ligroin von Gustav Wagenmann in Wien vom «spec. Gew. 0.700» und der Siedegrenze 60 bis 100° C.



Ausschnitt der rotierenden Scheibe des Scheiner-Sensitometers.

Hartmann'schen Mikrophotometers und die Berechnung der Bruchtheile (Hundertel) der Scheiner-Grade durch Interpolieren vorgenommen.

Die Proben über Constanz der Benzinflamme erfolgten zu Beginn¹⁾, nach 3 Stunden, 4 und 8 Stunden, und zwar unter vierfacher Wiederholung des Versuches für jedes der genannten Zeitintervalle.

Die Resultate dieser Messungen über die Constanz der Scheiner'schen Benzinlampe sind in nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Erste Versuchsreihe.

Prüfung der Constanz der Benzinlampe während dreistündiger Brenndauer.

Sensito- meter- Nr.	Scalentheile am Mikro- photometer		Differenz der Scalen- ablesungen	Schwankung des photochemischen Effectes in Graden Scheiner
	zu Beginn	nach dreistündiger Brenndauer		
7	29·55	29·48	− 0·07	− 0·025
6	32·21	32·36	+ 0·15	+ 0·053
5	35·15	35·18	+ 0·03	+ 0·010
4	38·15	38·20	+ 0·05	+ 0·016
3	41·61	41·50	− 0·11	− 0·039
2	43·88	43·87	− 0·01	− 0·004
1	46·12	46·20	+ 0·08	+ 0·029
a	49·18	49·25	+ 0·07	+ 0·022
b	52·35	52·41	+ 0·06	+ 0·019
c	55·40	55·55	+ 0·15	+ 0·049
			Mittel...	+ 0·013

Zweite Versuchsreihe.

Prüfung der Constanz der Benzinlampe während vier- und achtstündiger Brenndauer.

Sen- sito- meter- Nr.	Scalentheile am Mikrophotometer			Schwankung des photochemischen Effectes in Graden Scheiner	
	zu Beginn	nach einer Brenndauer von		von Beginn bis 4 Stunden	von Beginn bis 8 Stunden
		4 Stunden	8 Stunden		
12	27·33	27·43	27·25	+ 0·045	− 0·036
11	29·50	29·51	29·45	+ 0·003	− 0·019
10	32·33	32·40	32·40	+ 0·028	+ 0·028
9	34·52	34·59	34·48	+ 0·032	− 0·018
8	36·70	36·60	36·71	− 0·048	+ 0·004
7	38·74	38·70	38·68	− 0·020	− 0·030
6	40·60	40·59	40·57	− 0·005	− 0·015
5	42·54	42·57	42·44	+ 0·015	− 0·053
4	44·43	44·52	44·46	+ 0·047	+ 0·015
				Mittel = + 0·011	− 0·014

Daraus lassen sich für die Helligkeit der Lampe die Werte berechnen:

zu Beginn	nach 3 Stunden	4 Stunden	8 Stunden
1·000	1·003	1·003	0·997

¹⁾ In den ersten Minuten brennt die Benzinlampe nicht constant, die Flamme steigt anfänglich rasch höher; nach höchstens 10 bis 15 Minuten erlangt sie volle Beständigkeit.

Diese Zahlen ergeben nur sehr geringe Schwankungen der Helligkeit der Benzinlampe, nämlich eine Differenz von ungefähr 0.01 Grad Scheiner, entsprechend circa $\frac{1}{4}\%$, was unter der Grenze der Beobachtungsfehler der Methode liegt. Vergleicht man damit die Thatsache, dass die optische Helligkeit der Lampe, bezogen auf eine Hefner'sche Amylacetatlampe, bei der Beobachtung mittelst eines Lummer-Brodhun'schen Photometers nur Schwankungen von etwa $\frac{1}{2}\%$ aufwies, was gleichfalls an der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, so ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Scheiner'sche Benzinkerze während ihrer ganzen Brenndauer von circa 8 Stunden mit constanter chemischer und optischer Helligkeit brennt.

**Vorsichtsmassregeln,
welche bei photometrischen Versuchen mittelst der photographischen Methode
und der Anwendung des Scheiner-Sensitometers nothwendig sind.**

Wenn die photographische Methode der Photometrie von Lichtquellen befriedigende Resultate geben soll, so sind einige Vorsichtsmassregeln zu befolgen, auf welche bisher noch nicht besonders aufmerksam gemacht wurde.

Die Erfahrung lehrt, dass die Bestimmung des Schwellenwertes¹⁾ durch Ablesen der letzten eben noch schwach sichtbaren Nummern an der fixierten sensitometrischen photographischen Versuchsplatte um beiläufig ± 1 Grad Scheiner unsicher ist. Diese in meiner ersten Abhandlung (pag. 54) gemachte Angabe bestätigten zahlreiche von anderen Beobachtern vorgenommene Ablesungen. Trotzdem die Differenz von 1 Grad Scheiner einer Helligkeitsabstufung von 100:127 entspricht, so sind thatsächlich diese Ablesefehler für die Ermittlung der richtigen photographischen Belichtungszeit praktisch belanglos, weil sie wegen des Spielraumes bei der Hervorrufung nicht in Betracht kommen, ja nicht einmal ein Fehler von 2 Grad Scheiner in der praktischen Photographie stark fühlbar ist.

Daraus geht aber andererseits hervor, dass man für photometrische Messungen (Vergleich zweier Lichtquellen etc.) sich nicht auf die Schwellenwertablesung wegen zu geringer Genauigkeit beschränken kann. Für wissenschaftliche Messungszwecke müssen verschieden geschwärzte Felder von fortschreitend belichteten photographischen Bromsilberplatten einer genauen Messung unterzogen werden. Diese Messungen verschieden starker Schwärzungen sind mit einer Genauigkeit von Hundertelgraden des Scheiner-Sensitometers durchführbar, wenn man das von mir für derartige Arbeiten acceptierte Hartmann'sche Mikrophotometer benützt.

Immerhin muss man aber hierbei gewisse Vorsichtsmassregeln beobachten, weil die Natur der Bromsilbergelatineemulsion zu groben Selbsttäuschungen bei den Bestimmungen der Schwärzungszahlen Anlass geben kann.

Während die Trockenplatte zur Ortsbestimmung von Linien oder Punkten bei Spectral- oder astrophotographischen Aufnahmen ohne besondere Controle stets Resultate grösster Genauigkeit liefert, liegen die Verhältnisse beim Messen verschiedener Schwärzungsgrade viel ungünstiger.

Man darf zu Parallelversuchen stets nur Plattenstreifen nehmen, welche aus einer einzigen Platte geschnitten sind, gleichzeitig entwickelt, fixiert etc. werden. Man muss jeden Versuch mit demselben Plattenmaterial dreier- bis viermal controlieren, weil mitunter die eine Seite einer Trockenplatte eine stärkere partielle Vorbelichtung erlitten haben kann als die andere und weil die Schichte unegal sein kann. Bei meinen Proben wurden für eine photometrische Bestimmung niemals weniger als drei Plattenstreifen nacheinander exponiert, ebenso viel beim Parallelversuche. Das Durchmustern und Messen

¹⁾ Die Lichtmenge, welche erforderlich ist, um einen bemerkbaren photographischen Effect hervorzurufen, nennt man den Schwellenwert einer photographischen Platte (vergl. meine erste Abhandlung über «Sensitometrie», pag. 48 dieser Abhandlungen).

verschieden lang belichteter Felder eines Streifens erstreckt sich bei meinen Arbeiten auf beiläufig 7 bis 10 Felder und mehr. Bei derartigem Vorgehen bemerkt man nicht selten, dass mitunter die Centralstreifen aus unbekannten Gründen einen unregelmässigen Gang aufweisen und man die Serie verwerfen muss.

Die zu photometrischen Versuchen verwendeten Bromsilberplatten sollen schleierlos arbeiten; eventuell kann man dem normalen Eisenoxalat-Entwickler ein wenig Bromkaliumlösung zusetzen (s. meine erste Abhandlung), um ganz klare Platten zu erhalten. Ob man die Platten bis an die Grenze des Schwellenwertes vorbelichtet oder nicht, macht wenig aus. Die mit Oxalat entwickelten Bromsilberplatten weisen nach dem Fixieren stets eine schwache milchige Trübung auf, welche vom Calciumoxalat (verursacht durch das zum Waschen der Platten benützte kalkhaltige Brunnenwasser) herrührt. Taucht man die fixierten und bestens gewaschenen Platten in stark verdünnte Salzsäure (1:1000), so verschwindet der Kalkschleier in wenigen Sekunden. Selbstverständlich bleibt der Kalkschleier von vorneherein aus, wenn man destilliertes Wasser als Spülwasser benützt, und diesen Weg schlug ich bei den nachfolgenden Messungen ein.

Durch die Vermeidung der Schleierbildung wird die Sicherheit der Schwärzungsmessung, namentlich an den dünneren Sensitometernummern, erhöht. Ganz schwache Sensitometerfelder sind für solche Beobachtungen (Schwärzungsmessungen) sehr unsicher, weil Vorbelichtung, Schleier, Trübung der Gelatineschichte stören und geringe Schwärzungsdifferenzen verdecken oder wenigstens die Verhältniszahlen bei photochemischem Befunde unsicher machen. Ferner arbeiten die Platten in der Periode der Unterexposition anscheinend unregelmässiger. Deshalb empfiehlt es sich, mit der Messung bei der Schwärzungszahl¹⁾ 0.2 oder vielleicht 0.15 zu beginnen und auf steigende Schwärzungen bis beiläufig zur Schwärzung 1.7 überzugehen; allzu dunkle Sensitometerfelder lassen sich wieder schwer messen.

Ferner darf man nicht vergessen, dass die Schwärzung eines photographischen Hervorrufungsbildes auf Bromsilberemulsion sich als ein Conglomerat von Silberkörnchen darstellt. Mittelst des Mikrophotometers kann man nur eine kleine Fläche des geschwärzten Feldes ins Auge fassen, deren Schwärzung ein geübter Beobachter mit einer Fehlergrenze von ungefähr $\frac{1}{2}$ bis 1% messen kann. Fasst man eine benachbarte Stelle desselben Feldes ins Auge, so ergeben sich Schwankungen der Ablesungen, welche darauf hindeuten, dass die dicht angehäuften Silberkörnchen wohl annähernd, aber nicht völlig gleichmässig vertheilt sind. Ich unterzog deshalb bei jeder Serie stets mindestens vier verschiedene Stellen jedes Sensitometerfeldes²⁾ der Messung, wonach es möglich ist, einen Mittelwert der photographischen Schwärzung mit einer beiläufigen Genauigkeit von $\pm \frac{1}{2}$ bis 1% oder vielleicht in ungünstigeren Fällen von etwa $1\frac{1}{2}\%$ zu erhalten³⁾.

Dieser Vorgang ermöglicht hinlänglich die Eliminierung grösserer Beobachtungsfehler.

Schliesslich glaube ich noch eine Wahrnehmung mittheilen zu sollen, welche ich mehrmals machte. Die Hervorrufung einer Bromsilbergelatineplatte braucht je nach ihrer Provenienz, Temperatur und

¹⁾ Gemeiner Logarithmus des Bruches $\frac{\text{auffallendes Licht}}{\text{durchfallendes Licht}}$ bei einer geschwärzten photographischen Schichte (s. meine erste Abhandlung über «Sensitometrie»).

²⁾ Jede Serie eines Parallelversuches wurde in einem Zuge mit zwei Scalenablesungen durchgemessen und dieser Vorgang drei- bis viermal wiederholt. Demzufolge liegen jeder Schwärzungszahl meiner Tabellen acht Ablesungen einer einzelnen Nummer von jeder der drei Controlplatten, das sind zusammen 24 Ablesungen, zugrunde.

³⁾ Zur besseren Orientierung über die Wertschätzung derartiger photometrischer Fehlergrenzen sei erwähnt, dass bei amtlichen Beglaubigungscertificaten der physikalischen technischen Reichsanstalt in Deutschland für Hefnerlampen Abweichungen der Lichtstärke von ihrem Sollwerte bis zu $\pm 2\%$ gestattet sind (Krüss: «Bericht über die Lichtmesscommission», 1897, pag. 40, 75 und 114). Hefner selbst schätzt die Constanz seiner Lampe auf 1%, und bei optisch-photometrischen Arbeiten, welche auf gute Genauigkeit Anspruch machen, bleiben Differenzen von 1% unbeanständet (Krüss, a. a. O., pag. 40), obschon sich bei besonderer Sorgfalt die mittleren Fehler des Resultates bei der optischen Photometrie auf beiläufig $\pm 0.2\%$ herabdrücken lassen (a. a. O., pag. 74).

Zusammensetzung des Entwicklers etc. verschieden lange Zeit, nehmen wir an 5 bis 10 Minuten mittelst Eisenoxalat, dem man einige Tropfen Bromkaliumlösung zugesetzt hat, um den schädlichen Schleier hintanzuhalten. Kürzt man die Entwicklungsdauer wesentlich ab, zum Beispiel auf 2 Minuten, so erhält man eine Scala der Sensitometernummern, welche (namentlich an den Stellen stärkerer Lichteinwirkung) nicht gehörig durchentwickelt ist und mangelnde Gradation zeigt. Solche Platten eignen sich schlecht zur Photometrie der Lichtquellen. Wie aus den Schwärzungscurven meiner ersten Abhandlung hervorgeht, geben schwache Entwicklungen flache Curven und mangelhafte Gradation. Eine Platte ist aber zu sensitometrischen Zwecken umso geeigneter, je steiler die Schwärzungscurven sind¹⁾, abgesehen von ganz starken Schwärzungen, welche überhaupt zu wenig Licht durchlassen.

Über die Grenzen der Genauigkeit der Reduction der chemischen Helligkeit der Benzinlampe auf die normale Hefner'sche Amylacetatlampe.

Bei der Reduction der für die Sensitometrie photographischer Platten verwendeten Benzinlampe auf die Hefner'sche Amylacetat-Einheit muss man die Verschiedenheit der Leuchtmaterialien und der hiermit verbundenen, allerdings nur wenig abweichenden Farbennuance der Lichtquelle (verschiedene spectrale Zusammensetzung) in Erwägung ziehen.

Diese spectrale Verschiedenheit der genannten Lichtquellen fand ich bei meinen früheren Untersuchungen über das «System der Sensitometrie photographischer Platten»²⁾ so gering, dass ich damals keinerlei Einfluss auf das photometrische Resultat bemerkte und allen Grund hatte, bei der Reduction der Lichtintensität der Scheiner'schen Benzinlampe auf die Hefner'sche Amylacetatlampe die spectrale Verschiedenheit als belanglos anzunehmen.

Fernerhin ist zu erwähnen, dass bedeutende spectrale Verschiedenheiten der Lichtquellen die relative photometrische Intensitätsbestimmung merklich beeinflussen können. A. Miethes fand bei seiner Studie «Zur Actinometrie astronomisch-photographischer Fixsternaufnahmen» (Rostock 1890, pag. 53 und 55), dass die photochemische Wirkung einer gewissen Menge Lichtes von der Wellenlänge λ und die Wirkung einer Menge Lichtes von der Wellenlänge λ' für verschiedene Vielfache dieser Lichtmenge sich nicht gleichen, und dass demzufolge rothe Sterne je nach der Expositionszeit, welche man bei den photographischen Vergleichsaufnahmen einhält, im Verhältnisse zu den blauen und weissen Sternen einen stets wechselnden actinometrischen Wert haben. Dabei wird jedoch vorausgesetzt, dass die ersteren so überwiegend viel rothes Licht ausstrahlen, dass wirklich dieses und nicht das beigemengte blaue Licht die photographische Arbeit verrichtet (a. a. O. pag. 56).

Mit dieser Angabe Miethes stimmen auch meine mit anderer Versuchsanordnung mittelst des Gitterspectrums ausgeführten Versuche über den Verlauf der «charakteristischen Curve» photographischer Platten im Gitterspectrum überein, bei welchen ich fand, dass jede photographische Platte eine besondere charakteristische Schwärzungscurve für die einzelnen Strahlen verschiedener Wellenlänge hat (vergl. pag. 48 dieser Abhandlungen).

Neuerdings glaubte J. Precht einen namhaften Einfluss der spectralen Zusammensetzung zweier sehr ähnlicher Lichtquellen, nämlich des Lichtes der Scheiner-Benzinlampe und der Hefner'schen Amylacetatlampe, auf ihre relative Helligkeit, bei verschiedenen Expositionszeiten und absoluten Intensitäten gefunden zu haben³⁾. Precht stellte nämlich Versuche über die Reduction der photographischen Helligkeit der Scheiner-Benzinlampe (mit Cylinder) auf die Hefner-Amylacetatlampe (ohne Cylinder) an,

¹⁾ Hierauf hat schon Schwarzschild in seinen «Beiträgen zur photographischen Photometrie der Gestirne» (Publ. der Kuffner'schen Sternwarte in Wien, 1900, pag. 50) hingewiesen.

²⁾ Vergl. pag. 48 dieser Abhandlungen.

³⁾ «Zeitschrift für physikalische Chemie», Bd. XXXIII, pag. 254.

welche ihm sehr abweichende, schlecht stimmende Resultate bei allerdings sehr dürftigem Beobachtungsmateriale gaben. Er fand schwankende Zahlen, welche die photographische Wirksamkeit von 1 Scheinerkerze = 0.054 bis 0.086 Hefnerlampen gaben, bei einer anderen kurzen Reihe 0.063 bis 0.079 Hefnerlampen. Obzwar seine aus einigen wenigen Beobachtungen gewonnenen Zahlen selbst als provisorische Resultate erst dann einigen Wert hätten beanspruchen können, wenn grössere constante und zufällige Fehler unzweideutig ausgeschlossen worden wären, so hielt sich Precht dennoch schon aus diesen provisorischen Resultaten für berechtigt, den oben erwähnten Satz von Miethe, den dieser aus der Vergleichung von spectral sehr wesentlich verschiedenen Lichtquellen fand, auch auf solche Lichtquellen auszudehnen oder eigentlich als neu aufzustellen, welche in ihrer spectralen Zusammensetzung äusserst nahe stehen. Die Sache bedurfte einer gründlichen Untersuchung, umso mehr, als Precht so weit gieng, zu behaupten: Man könne die Reduction der chemischen Helligkeit der Benzinvergleichsflamme auf die Hefner'sche Amylacetateinheit für die verschiedenen Felder beim Scheiner'schen Scalenphotometer nicht vornehmen, weil man für verschiedene Intensität und Expositionszeiten variable Verhältniszahlen ihrer relativen chemischen Helligkeit erhalte; das heisst, es käme dann für jede geänderte Intensität und Expositionszeit der Benzinvergleichslampe und der Hefner'schen Normallampe ein anderes Helligkeitsverhältnis in Betracht, und zwar mit den sehr grossen Abweichungen im Betrage von 20 bis 25 %.

Als ich zum erstenmale die Reduction der chemischen Helligkeit der Scheinerlampe auf das Hefnerlicht für mein System der Sensitometrie vornahm, hatte ich von diesen Abweichungen nichts bemerkt, trotzdem ich über weitaus mehr Beobachtungen und mindestens ebenso genaue Messungsmethoden zur Bestimmung der photographischen Schwärzung der Sensitometerstreifen verfügte; obzwar daher die Prechtschen Resultate bereits durch meine vorhergegangenen Messungen ausreichend widerlegt waren, machte ich diese Frage dennoch zum Gegenstande neuerlicher Untersuchungen, weil es mir, mit Rücksicht auf die Publicität, welche Precht seinen Vorversuchen gab, und der Wichtigkeit, die er ihnen beimass, nothwendig erschien, die Grundlagen des Systems der Sensitometrie möglichst zu fundieren.

Zur neuerlichen Controle der Frage, inwieweit die Reduction der photochemischen Helligkeit der Benzinlampe auf die Hefner'sche Amylacetatlampe bei verschiedenen Lichtintensitäten und Belichtungszeiten erfolgen könne, belichtete ich eine Reihe von Bromsilbergelatineplatten im Scheiner-Sensitometer vergleichsweise mit der einen und der anderen Lichtquelle. Die Benzinlampe befand sich in 1 m Entfernung von der Bromsilberplatte, die mehr als dreizehnmal hellere Hefner'sche Amyllampe wurde entsprechend weiter aufgestellt, um sie zum gleichen photographischen Effect zu bringen¹⁾. Auf diese Weise erhaltene photographische Vergleichsplatten zeigten eine Scala verschieden geschwärzter Sensitometerfelder. Dieselben wurden mittelst meines Hartmann'schen Mikrophotometers (s. a. a. O.) gemessen und verglichen, ohne dass es für diesen Fall nöthig wäre, die absoluten Schwärzungszahlen zu bestimmen²⁾. Stimmen die Schwärzungen der correspondierenden Felder für die zweierlei Lichtquellen nicht völlig, so kann man die relativen Intensitäten der letzteren auf Grund der Scalablesungen interpolieren.

Der Vergleich der chemischen Helligkeit der Scheiner-Benzinlampe mit Glaszylinder und des frei brennenden Hefnerlichtes

wurde mit Hilfe nachstehender Versuchsreihen vorgenommen.

Dritte Versuchsreihe. Zunächst wurde der Vergleich der Benzinlampe in 0.5 m Abstand mit der Hefner'schen Amylacetatlampe im Abstände von 1.8165 m (gemessen von der Flammenaxe) vor-

¹⁾ Denselben Vorgang hatte ich auch bei meinen Versuchen (s. pag. 48 dieser Abhandlungen) eingehalten.

²⁾ Diese Bestimmung lässt sich übrigens mit der Tabelle in meiner Abhandlung (s. a. a. O.) vornehmen.

genommen¹⁾. Da die atmosphärische Luft im Photometerraume vielleicht einen Einfluss auf relative Flammenhelligkeit haben kann²⁾, so wurde der Barometerstand 752.5 mm, die Luftfeuchtigkeit = 65%, Temperatur 16 Grad C. bestimmt; die Kohlensäurebestimmung erschien in Anbetracht des gut ventilierten Arbeitsraumes überflüssig.

Selbstverständlich war das Arbeitszimmer matt, dunkel gestrichen und es wurde vor die frei brennende Hefnerlampe ein grosser schwarzer Schirm mit Ausschnitt und darüber ein lichtdichter Deckel angebracht, um den Zutritt von falschem Lichte zum Sensitometer zu hindern. Bei der mit Cylinder versehenen Scheinerlampe sind besondere Vorsichtsmassregeln nicht nothwendig. Die erhaltenen Messungsergebnisse (Mittel von je 3 Controlplatten mit je 10 Sensitometerfeldern für jede Lampenart und 8 Ablesungen am Mikrophotometer für je ein Sensitometerfeld) sind in nachfolgender Tabelle wiedergegeben.

Dritte Versuchsreihe.

Vergleich der chemischen Helligkeit der Benzinlampe in 0.5 m Abstand mit Hefner's Amylacetatlampe in 1.8165 m Abstand (Apolloplatte), 3 Minuten Exposition.

Sensitometer-Nr.	Scalenteile am Mikrophotometer		Differenz der Scalenableesungen	Helligkeitsdifferenz der beiden Lichtquellen in Graden Scheiner
	Hefner's Amylacetatlampe 1.8165 m Abstand	Benzinlampe, 0.5 m Abstand		
14	33.61	33.60	-0.01	-0.010
13	34.52	34.51	-0.01	-0.009
12	35.81	35.81	0.00	0.000
11	38.47	38.45	-0.02	-0.007
10	41.41	41.36	-0.05	-0.017
9	44.47	44.42	-0.05	-0.017
8	47.39	47.40	+0.01	+0.003
7	50.49	50.43	-0.06	-0.020
6	53.37	53.42	+0.05	+0.018
5	56.13	56.15	+0.02	+0.007
			Mittel...	-0.0052

Die Lampen befanden sich bei den folgenden Versuchen gegenüber dem Sensitometerfelde Nr. 1 beim Scheiner-Sensitometer.

Bei der Berechnung des Resultates sind die Correcturen nach Schwarzschild (Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik», 1900, pag. 161) nicht einbezogen worden, weil durch Berücksichtigung derselben das Resultat nicht wesentlich geändert wird.

Aus der Scalendifferenz ergibt sich die chemische Helligkeit der Scheiner-Benzinlampe = 0.07565 Hefner-Einheiten.

Derselbe Versuch wurde mit ganz gleicher Anordnung, jedoch einer anderen Sorte von Bromsilbergelatine-Platten von etwas geringerer Empfindlichkeit, wiederholt.

¹⁾ Nach meinen früheren photometrischen Bestimmungen war bei diesen Abständen annähernd gleiche chemische Helligkeit beider Standards zu erwarten. Die Belichtungszeit war 2 Minuten, die Entwicklungsdauer 7 Minuten bei 15 Grad C.

²⁾ Vergl. Liebenthal: «Zeitschrift für Instrumentenkunde», Bd. V, pag. 157; Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik», 1897, pag. 349; vergl. auch Krüss: «Bericht über die Arbeiten der Lichtmesscommission», München, 1897.

Vierte Versuchsreihe.

Vergleich der chemischen Helligkeit der Benzinlampe
in 0·5 *m* Abstand mit dem Hefnerlichte in 1·8165 *m* Abstand (Schleussnerplatte),
3 Minuten Exposition.

Sensito- meter- Nr.	Scalentheile am Mikrophotometer		Differenz der Scal- ablesungen	Helligkeits- differenz der beiden Licht- quellen in Graden Scheiner
	Hefner's Amyl- acetatlampe 1·8165 <i>m</i> Abstand	Benzinlampe in 0·5 <i>m</i> Abstand		
13	31·00	30·90	- 0·10	- 0·050
12	33·06	33·12	+ 0·06	+ 0·026
11	35·32	35·23	- 0·09	- 0·039
10	37·60	37·45	- 0·15	- 0·062
9	40·15	40·01	- 0·14	- 0·056
8	42·65	42·51	- 0·14	- 0·061
7	44·80	44·77	- 0·03	- 0·012
6	47·43	47·33	- 0·10	- 0·044
5	49·40	49·34	- 0·06	- 0·030
4	51·41	51·37	- 0·04	- 0·020
3	53·38	53·41	+ 0·03	+ 0·015
Mittel...				- 0·030

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Helligkeit von einer Scheiner-Benzinlampe = 0·07520 Hefner-Einheiten.

Nun wurden die Helligkeitsvergleiche bei verdoppeltem Abstände beider Lichtquellen vorgenommen.

Fünfte Versuchsreihe.

Vergleich der chemischen Helligkeit der Benzinkerze in 1 *m* Abstand mit dem
Hefnerlichte in 3·633 *m* Abstand (Apolloplatte).

Sensito- meter- Nr.	Scalentheile am Mikrophotometer		Differenz der Scalen- ablesungen	Helligkeits- differenz der beiden Licht- quellen in Graden Scheiner
	Hefner's Amyl- acetatlampe	Scheiner- Benzinlampe		
8	31·46	31·49	+ 0·03	+ 0·015
7	33·50	33·51	+ 0·01	+ 0·007
6	34·47	34·60	+ 0·13	+ 0·065
5	37·54	37·53	- 0·01	- 0·003
4	40·53	40·60	+ 0·07	+ 0·023
3	43·56	43·63	+ 0·07	+ 0·023
2	46·55	46·64	+ 0·09	+ 0·030
1	49·51	49·52	+ 0·01	+ 0·003
a	52·51	52·50	- 0·01	- 0·003
b	55·49	55·57	+ 0·08	+ 0·027
Mittel...				+ 0·0187

Es erscheint also die Scheinerkerze ein wenig heller, und zwar ergibt sich 1 Scheinerlampe = 0·07608 Hefner-Einheiten.

Sechste Versuchsreihe.

Vergleich der chemischen Helligkeit der Benzinkerze in 1 m Abstand mit dem Hefnerlichte in 3·633 m Abstand (Schleussnerplatte).

Sensito- meter- Nr.	Scalentheile am Mikrophotometer		Differenz der Scalen- ablesungen	Helligkeits- differenz der beiden Licht- quellen in Graden Scheiner
	Hefner's Amyl- acetatlampe	Scheiner- Benzinlampe		
8	33·45	33·43	−0·02	−0·010
7	35·48	35·46	−0·02	−0·010
6	37·49	37·37	−0·12	−0·060
5	39·48	39·38	−0·10	−0·050
4	41·55	41·43	−0·12	−0·060
3	43·58	43·46	−0·12	−0·060
2	45·50	45·44	−0·06	−0·030
1	47·50	47·46	−0·04	−0·020
a	49·48	49·43	−0·05	−0·025
b	51·50	51·47	−0·03	−0·015
c	53·50	53·42	−0·08	−0·040
Mittel...				−0·0345

Es erscheint demnach die Scheinerlampe etwas weniger hell, nämlich 1 Scheinerlampe = 0·07513 Hefner - Einheiten.

Zur Controle wurde ein vergleichender Versuch mit etwas geänderten Abstände der Amylacetatlampe vorgenommen.

Siebente Versuchsreihe.

Vergleich der chemischen Helligkeit der Benzinlampe in 1 m Abstand mit dem Hefnerlichte in 3·64 m Abstand (Schleussnerplatte).

Sensito- meter- Nr.	Scalentheile am Mikrophotometer		Differenz der Scalen- ablesungen	Helligkeits- differenz der beiden Licht- quellen in Graden Scheiner
	Hefner's Amyl- acetatlampe	Scheiner- Benzinlampe		
7	30·55	30·53	−0·02	−0·008
6	33·21	33·36	+0·15	+0·053
5	36·26	36·39	+0·13	+0·043
4	39·23	39·29	+0·06	+0·019
3	42·40	42·37	−0·03	−0·010
2	45·48	45·54	+0·06	+0·018
1	49·01	49·16	+0·15	+0·044
a	52·28	52·35	+0·07	+0·023
b	55·38	55·40	+0·02	+0·008
c	57·34	57·36	+0·02	+0·008
Mittel...				+0·0198

Aus diesen Messungen ergibt sich die Helligkeit 1 Scheinerlampe = 0·07583 Hefner-Einheiten.

Wenn man die einzelnen Ablesungen bei jeder Versuchsreihe betrachtet, so kann man daraus keinerlei regelmässigen Einfluss der Belichtungszeit (die Sensitometernummern im Intervalle von 10 Grad

Scheiner entsprechen einer 11fach verlängerten Belichtungszeit) auf die relative Helligkeit des Benzin- und Amylacetatlichtes ableiten, ebensowenig, wie eine Abweichung ihres Helligkeitsverhältnisses bei proportional verminderter Helligkeit der Lichtquellen erkennbar ist. Vielmehr wiesen sämtliche Messungen auf ein constantes Helligkeitsverhältnis beider Lichtarten bei veränderter Helligkeit und Belichtungszeit hin. Es ist somit zwecklos, für jede einzelne Sensitometernummer ein besonderes Helligkeitsverhältnis rechnen zu wollen, sondern man kann die genauesten Reductionszahlen erhalten, wenn man aus einer Sensitometerserie die mittlere Abweichung der chemischen Helligkeit verschiedener Lichtquellen aus allen geeigneten Sensitometergraden in Scheinergraden ausdrückt und der Rechnung zugrunde legt. Auf diese Weise ergibt sich das Verhältnis der chemischen Helligkeit der Scheiner-Benzinkerze zum Hefnerlichte:

für den Abstand		Expo- sitions- zeit in Mi- nuten	Plattensorte	Verhältnis des Scheinerlichtes zum Hefnerlichte
der Benzin- lampe	der Hefner- Amylacetat- lampe			
0·5 <i>m</i>	1·8165 <i>m</i>	3	Apollo	1 Scheinerlicht = 0·07565 Hefnerlicht
0·5	1·8165	3	Schleussner	1 „ = 0·07520 „
1	3·633	3	Apollo	1 „ = 0·07608 „
1	3·633	3	Schleussner	1 „ = 0·07513 „
1	3·640	2	Schleussner	1 „ = 0·07583 „
				Mittel = 0·07558

Daraus ergibt sich der mittlere Wert von 1 Scheinerkerze = 0·07558 Hefner-Einheiten.

Vergleicht man damit meinen Befund in meiner ersten Abhandlung über «Sensitometrie» (a. a. O.), wo ich für dieselbe Benzinsorte die chemische Helligkeit von 1 Scheinerlampe = 0·076 Hefner-Einheiten gefunden hatte, so ist diese Übereinstimmung sehr befriedigend.

Der Vergleich der optischen Helligkeit der Scheinerlampe bei 1 *m* Abstand mit dem Hefnerlichte ergab bei einer grösseren Zahl diesbezüglicher Vorversuche: 1 Scheinerlampe = $0·089 \pm 0·0021$ Hefner-Einheiten. Es erscheint also bei gleicher chemischer Helligkeit beider Lichtquellen dem Auge das Hefnerlicht optisch heller als das Benzinlicht.

Diese Verhältniszahl von optischer Helligkeit zur chemischen Wirksamkeit zweier Lichtquellen, welche im Bedarfsfalle noch genauer zu ermitteln wäre, ist für die Charakteristik der Lichtintensität von Bedeutung.

Vergleich der photochemischen Helligkeit der Benzinlampe mit einer annähernd optisch gleich hellen, abgeblendeten Amylacetatlampe.

Durch die vorher beschriebenen Versuche ist die Frage dahin entschieden, dass die Reduction der Helligkeit der Benzinlampe auf die Amylacetatlampe durch Vergleichung der Gesamtstrahlung sich innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze genau durchführen lässt.

Trotzdem schien es mir von Interesse, die Benzin- und Amylacetatlampe durch Vorschalten von Fensterchen mit Spaltblende¹⁾ auf annähernd²⁾ gleiche optische Helligkeit zu bringen und dann die hell

¹⁾ Die Scheinerlampe wurde in ihrer Originalform verwendet; die Amylacetatlampe hatte einen beweglichen Spalt mit Mikrometertheilung.

²⁾ Die absolut gleiche optische Helligkeit beider Lichtquellen war für den Zweck dieser Versuchsreihe gleichgiltig, es handelte sich nur um ein constantes Verhältnis beider bei stark genäherter optischer Helligkeit.

leuchtende mittlere Zone beider Lampen im Abstände von $\frac{1}{2}$, 1, 2, und 3 *m* zu vergleichen, um zu sehen, ob bei diesen sehr ähnlichen Lichtquellen die relative chemische Helligkeit mit der absoluten Intensität und Belichtungszeit schwanke oder nicht. Diese Art des Vergleiches der Scheinerlampe mit einer analog abgeblendeten Amylacetatlampe¹⁾ zog ich aus dem Grunde in den Kreis dieser Untersuchungen ein, weil ja derartige abgeblendete Amylacetatlampen als Standards mehrfach vorgeschlagen worden waren und die Möglichkeit correcter Reduction beiderlei Lampen actuelles Interesse für die chemische Photometrie besitzt. Die vorgenommenen Messungen der relativen Schwärzungen der Vergleichsaufnahmen im Scheiner'schen Photometer ergeben die in nachfolgenden Tabellen mitgetheilten Zahlen.

**Vergleich der chemischen Helligkeit der Scheiner-Benzinlampe mit einer auf
annähernd gleiche optische Intensität abgeblendeten Amylacetatlampe.**

Grade Schei- ner	Scalentheile am Mikrophotometer		Differenz der Scalentheile	Helligkeits- differenz der beiden Licht- quellen in Scheiner- graden
	abgeblendete Amylacetatlampe mit 1·3 mm Spalt	Scheiner- Benzinlampe		
Achte Versuchsreihe. Abstand beider Lichtquellen = 0·5 m, Exposition 2 Minuten.				
8	35·41	35·49	+ 0·08	+ 0·040
7	37·37	37·62	+ 0·25	+ 0·101
6	40·03	40·19	+ 0·16	+ 0·062
5	42·50	42·68	+ 0·18	+ 0·069
4	45·37	45·50	+ 0·13	+ 0·055
3	47·38	47·53	+ 0·15	+ 0·075
2	49·25	49·40	+ 0·15	+ 0·100
1	50·43	50·63	+ 0·20	+ 0·155
a	52·51	52·67	+ 0·16	+ 0·100
			Mittel...	+ 0·084
Neunte Versuchsreihe. Abstand beider Lichtquellen = 2 m, Exposition 10 Minuten.				
6	29·59	29·69	+ 0·10	+ 0·100
5	30·50	30·75	+ 0·25	+ 0·132
4	33·35	33·52	+ 0·17	+ 0·063
3	35·90	36·06	+ 0·16	+ 0·067
2	38·14	38·25	+ 0·11	+ 0·048
1	40·50	40·62	+ 0·12	+ 0·046
a	43·41	43·53	+ 0·12	+ 0·043
b	46·27	46·39	+ 0·12	+ 0·048
c	48·36	48·63	+ 0·27	+ 0·108
			Mittel...	+ 0·073

¹⁾ Das als Blende dienende Fensterchen lässt nur die hellste Zone der Flamme frei, so dass naturgemäss ihre spectrale Zusammensetzung ein wenig anders sein wird als die Gesamtstrahlung der Flamme in ihrer vollen Höhe (zum Beispiel bei der Hefner'schen Einheit).

Grade Scheiner	Scalentheile am Mikrophotometer		Differenz der Scalentheile	Helligkeitsdifferenz der beiden Lichtquellen in Scheinergraden
	abgeblendete Amylacetatlampe mit 1·3 mm Spalt	Scheiner-Benzinlampe		
Zehnte Versuchsreihe. Abstand beider Lichtquellen = 3 m, Exposition 15 Minuten.				
3	32·37	32·58	+ 0·21	+ 0·105
2	34·39	34·68	+ 0·29	+ 0·132
1	36·76	37·00	+ 0·24	+ 0·101
a	39·04	39·38	+ 0·34	+ 0·121
b	42·05	42·45	+ 0·40	+ 0·149
c	44·45	44·70	+ 0·25	+ 0·101
			Mittel...	+ 0·118

Die Zahlen der Tabellen III bis X zeigen zur Genüge, dass die relativen chemischen Helligkeiten der Benzin- und Amylacetatlampe innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze constante Werte haben, dass sie unabhängig von Lichtintensität und Expositionszeit sind.

Es erscheint somit vollkommen zulässig, an den verschiedenen stärker und schwächer belichteten Sensitometerfeldern den photographischen Effect beider Lichtquellen zu bestimmen, den mittleren Wert des photographischen Effectes aus allen diesen Sensitometernummern der Bestimmung der Helligkeitsrelation zugrunde zu legen (Beispiel s. Tabelle III bis VII). Die bei den Abständen von $\frac{1}{2}$, 2 und 3 m mit ganz verschiedenen Belichtungszeiten gefundenen mittleren Verhältniszahlen $\frac{100}{102\cdot2}$, $\frac{100}{101\cdot9}$ und $\frac{100}{103\cdot1}$ zeigen, dass in dem vorliegenden Falle von einem störenden Einflusse etwaiger spectraler Verschiedenheit der Lichtquellen im Sinne des Purkinje'schen Phänomens nicht gesprochen werden kann.

Als Schlussergebnis geht aus diesen Versuchen hervor, dass ich berechtigt war,

1. sowohl die Benzinlampe als constanten secundären Standard zu acceptieren, als auch
2. den Einfluss der geringen etwaigen spectralen Verschiedenheit der Benzin- und Amylacetatlampe als belanglos für die Reduction ihrer relativen chemischen Helligkeit bei Bromsilbergelatine anzusehen.

Weiters geht daraus hervor, dass

3. die Reduction der Helligkeit der Benzinlampe auf die Hefner'sche Einheit mit grosser Genauigkeit in der Weise möglich ist, dass man jenen Lichtabstand beider Lichtquellen bestimmt, in welchem sie (bei gleicher Belichtungsdauer) den gleichen photographischen Effect geben. Die Resultate sind innerhalb weiter Grenzen constant (bei proportionaler Vermehrung oder Verminderung der Lichtintensität und Expositionszeit), wenn man bei den Schwärzungsmessungen der photographischen Platten störende Nebeneinflüsse fernhält und die Bedingungen normaler Belichtung und Entwicklung erfüllt.

4. Sollen die sensitometrischen Angaben über Empfindlichkeit, Schwellenwert etc. photographischer Bromsilbergelatineplatten direct mit Benützung des Hefnerlichtes (Amylacetatlampe) vorgenommen werden, ohne Anwendung der Scheiner'schen Benzinlampe als Vergleichslicht (secundären Standard), so kann man normale Scheinergrade dadurch erhalten, dass man das frei brennende Hefnerlicht in einer Distanz von 3·637 m (d. i. Abstand der Dochtaxe der Hefnerlampe von der sensiblen Plattenschichte im Scheiner-Sensitometer, grosses Modell) aufstellt¹⁾. Die Helligkeit der Scheiner'schen Benzinkerze mit jener Benzinsorte,

¹⁾ Mit anderen Worten: Die chemische Helligkeit der Scheiner-Benzinlampe (mit der von mir erwähnten Benzinsorte) in 1 m Abstand ist für Bromsilbergelatine gleich dem Hefnerlichte vom Abstände 3·637 m.

welche bei der ersten Aichung angewendet wurde, entspricht dann nach vorliegenden Versuchen 0·0756 des Hefnerlichtes. Man erhält bei diesem Vorgange mit einer Genauigkeit von Hundertstelgraden Scheiner dieselben Scheiner'schen Sensitometerzahlen und dieselben Werte für die chemischen Lichtintensitäten in Sekunden-Meterkerzen, wie sie in meinem «System der Sensitometrie» (pag. 53 dieser Abhandlungen) angegeben sind. Schliesslich bemerke ich, dass ich Herrn Dr. Schwarzschild in München, welcher sich sehr eingehend mit sensitometrischen Studien und der photographischen Photometrie der Gestirne befasste (Publicationen der Kuffner'schen Sternwarte in Wien, 1900, pag. 35; Eder's Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik, 1900), die Ergebnisse meiner vorliegenden Untersuchung mittheilte und ihn ersuchte, meine Laboratoriumsbefunde mit seinen astrophotographischen Beobachtungen zu vergleichen. Es erscheint mir sehr erfreulich, dass die Resultate der photometrisch-astrophysikalischen Untersuchungen Schwarzschild's, welche unabhängig und im Nachtrage zu meinen eigenen Arbeiten von dem letzteren ausgeführt wurden (vergl. Schwarzschild: «Über die photographische Vergleichung der Helligkeit verschiedenfarbiger Sterne», Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Classe, Bd. CIX, Abth. IIa, December 1900), sich in vollständiger Übereinstimmung mit meinen Versuchsergebnissen befinden.

Anhang.

Aus der in der vorhergehenden Abhandlung citierten Publikation von K. Schwarzschild in München: «Über die photographische Vergleichung der Helligkeit verschiedenfarbiger Sterne» seien folgende Stellen angeführt, welche mit der ersteren in unmittelbarem Zusammenhange stehen.

«Um zunächst ein Mass für die Verschiedenheit des Spectrums, für den Farbenunterschied zweier Lichtquellen zu haben, das sowohl dem astronomischen, wie dem photographischen Gebrauche angeschlossen werden kann, definiere man folgendermassen: «Relative Actinität (A) zweier Lichtquellen heisse das Verhältnis ihrer photographischen Helligkeit, dividiert durch das Verhältnis ihrer optischen Helligkeit». Specialfälle dieser Definition sind folgende: «Relative Actinität (A) zweier Lichtquellen ist das Verhältnis ihrer photographischen Helligkeit, wenn sie auf gleiche optische Helligkeit abgeblendet sind, oder auch das reciproke Verhältnis ihrer optischen Helligkeit, wenn sie auf gleiche photographische Helligkeit abgeblendet sind».

«Wie man nun in der Astronomie jedes Helligkeitsverhältnis in Grössenklassen ausdrückt, indem man den negativen Logarithmus dieses Verhältnisses mit 2·5 multipliciert, so bilde man auch aus der relativen Actinität (A) eine Grösse (F) nach der Relation:

$$F = -2\cdot5 \log A$$

und nenne F die «relative Farbentönung der betreffenden beiden Lichtquellen in Grössenklassen ausgedrückt». Man findet dann leicht, dass die «relative Farbentönung zweier Lichtquellen gleich ihrem optischen Grössenunterschiede, vermindert um ihren photographischen Grössenunterschied, ist».

«Der Begriff der relativen Actinität entspricht dem photographischen Gebrauche, insoferne der Lichtquelle, welche im brechbareren Theile des Spectrums relativ kräftiger ist, die grössere Actinität zukommt; der Begriff der Farbentönung dem astronomischen, insoferne der röthlichere, stärker gefärbte Stern die grössere Farbentönung erhält».

«Man hat beispielsweise für das optische Helligkeitsverhältnis der Scheiner'schen Benzin- zur Hefner'schen Amylacetatlampe den Wert 0·090, für ihr photographisches den Wert 0·076 und findet daraus die Actinität der Scheinerlampe relativ zur Hefnerlampe gleich $0\cdot076:0\cdot090 = 0\cdot84$. Daraus ergibt sich die Farbentönung der Scheinerlampe im Vergleiche zur Hefnerlampe zu $-0\cdot4 \log 0\cdot84$ oder $+0\cdot19$ Grössenklassen. Die Scheinerlampe hat die geringere Actinität, die stärkere (röthlichere) Färbung».

«In der Astronomie tritt aber noch eine weitere Vereinfachung ein. Die grosse Mehrzahl der Sterne gehört dem sogenannten ersten Spectraltypus an und hat nahezu dieselbe für diesen Spectraltypus charakteristische Intensitätsvertheilung im Spectrum. Es ist daher Praxis, den Anfangspunkt der Zählung der photographischen Grösse so zu definieren, dass für einen und damit auch nahe für alle Sterne vom ersten Spectraltypus photographische und optische Grösse übereinstimmen. Zugleich empfiehlt es sich, die Farbentönung irgend eines Sternes relativ zu einem Sterne vom ersten Spectraltypus auszuzeichnen und als «Farbentönung» schlechthin zu bezeichnen. Man erhält dann die einfache Definition: «Farbentönung eines Sternes ist der Unterschied zwischen seiner photographischen und seiner optischen Grösse». Und die relative Farbentönung zweier Sterne wird gleich der Differenz ihrer Farbentönungen schlechthin, das heisst, ihrer Farbentönungen relativ zu Sternen vom ersten Spectraltypus».

«Das Resultat von Herrn Eder's zweiter Abhandlung zum «System der Sensitometrie photographischer Platten» ist dieses, dass bei einem Vergleiche von Scheiner- und Hefnerlampe mit der geringen relativen Farbentönung von 0,19 eine Änderung ihres photographischen Helligkeitsverhältnisses **nicht** zu bemerken ist, wenn man Intensität und Expositionszeit vom Einfachen bis zum Zehnfachen variieren lässt. Hier soll gezeigt werden, dass dasselbe Resultat auch für Lichtquellen von viel grösserem Farbenunterschiede bestehen bleibt, allerdings nicht mit Herrn Eder's ausserordentlicher Schärfe, aber doch mit einer Genauigkeit, die für astronomische, wie für viele sensitometrische Zwecke ausreicht». . . .

«Selbst für Lichtquellen, deren Actinität sich um das Drei- bis Vierfache, deren Farbentönung sich um mehr als eine Grössenklasse unterscheidet, bewirkt Variation der Intensität oder Expositionszeit vom Einfachen auf das Zehnfache **keine** Verschiebung der relativen photographischen Helligkeit, welche über wenige Hundertel Grössenklassen, wenige Zehntel Scheinergrade hinausgienge». . . .

«Allgemein erscheint nunmehr eine photographische Photometrie verschiedenfarbiger Lichtquellen wohl in demselben Masse berechtigt, wie die gewöhnliche optische. Natürlich wird es eine Grenze der Färbung, der Intensitäten und Expositionszeiten geben, über welche hinaus das ja von Miethe und Eder unzweifelhaft festgestellte photographische Purkinje-Phänomen sich bemerkbar macht, und der Begriff der relativen photographischen Helligkeit zweier Lichtquellen verschiedener Farbe seinen präzisen Sinn verliert». . . .

System der Sensitometrie photographischer Platten (III. Abtheilung).

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 11. Juli 1901.)

In meiner Abhandlung «System der Sensitometrie photographischer Platten»¹⁾ erwähnte ich, dass die sensitometrische Bestimmung der relativen Farbenempfindlichkeit orthochromatischer Platten gegenüber dem «blauen» Spectralbezirke einerseits und der roth-gelb-grünen Zone andererseits mit Hilfe farbiger Lichtfilter einen Rückschluss auf die Art der Farbensensibilisierung gestattet. Solche Bestimmungen sind wohl kein Ersatz für exacte spectrophotometrische Bestimmungen und für die Construction der Schwärzungscurven im Spectrum, wie ich sie genau mittelst des Gitterspectrums durchgeführt habe (s. a. a. O.), wohl aber geben sie eine gute Orientierung über die relative Farbenempfindlichkeit orthochromatischer Platten, welche recht brauchbare Anhaltspunkte zur Bestimmung der erforderlichen Belichtungszeit für photographische Zwecke bietet.

Die Lichtfilter (gelb und blau) wählte ich derartig, dass sie das Spectrum im Blaugrün in zwei Theile zerschneiden, wovon der eine das ganze Roth, Gelb und Grün bis zur Grenze von Blau enthält, der andere Blau, Violett und Ultraviolett durchlässt. Letzterer Bezirk soll der Eigenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine entsprechen, ersterer soll von der Stelle des durchschnittlichen Minimums ansteigend die Hauptwirkung der gesamten Farbensensibilisierung umschliessen²⁾, und zwar bis circa $\lambda = 500$.

Dieser Anforderung entspricht die von mir a. a. O. verwendete Kaliummonochromatlösung (40 g zum Volumen von 1 l gelöst), während die (s. a. a. O.) Kupferoxydammoniaklösung (25 g krystallisiertes Kupfervitriol, Ammoniak und Wasser bis zum Gesamtvolumen von 1 l) einen Spectralbezirk durchlässt, welcher etwas weiter gegen Violett liegt, als der durchschnittlichen Eigenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine entspricht, was namentlich bei kurzen Expositionszeiten zur Geltung kommt. Jedenfalls trennt dieser Blaufilter die Zone der Farbensensibilisierungen eher zu viel als zu wenig ab, so dass die Relation

¹⁾ Vergl. pag. 48 und 111 dieser Abhandlungen.

²⁾ Das Minimum liegt nicht immer an derselben Stelle und nicht alle Farbensensibilisierungen weisen ausgesprochene Minima zwischen Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers und der Sensibilisierung auf (vergl. pag. 1, I. Th., dieser Abhandlungen).

der Empfindlichkeit hinter diesem blauen Kupferfilter und gelben Monochromatfilter in den meisten Fällen eine genügende Charakteristik der Grösse der etwa vorhandenen Farbensensibilisierung für Bromsilber gibt.

Dies lässt sich nach der Lichtselection in diesen Lichtfiltern beurtheilen, welche ich mittelst quantitativer Spectralanalyse nach Vierordt¹⁾ ausführte. In folgenden Tabellen gibt (im Sinne der Vierordt'schen Nomenclatur) die erste Rubrik die Wellenlänge der beobachteten Spectralregion, die zweite Rubrik die «Lichtstärke» J' an, welche übrig bleibt, wenn Licht von der Lichtstärke = 1 durch eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm Dicke hindurchgeht. Der «Extinctionscoefficient» (e) nach Vierordt ist in der dritten Rubrik enthalten; er ist der negative Logarithmus der Lichtstärke (J'), das ist $e = -\log J'$.

Absorptionsspectrum von Kupferoxydammoniak.

(20 g krystallisiertes Kupfervitriol in Wasser unter Zusatz von Ammoniak zum Gesamtvolumen = 1 l gelöst.)

Spectralbezirk (Wellenlänge)	Lichtstärke J'	Extinctionscoefficient (e)
508--500	0.061	1.21468
500--492	0.120	0.92082
492--486	0.215	0.66757
486--480	0.275	0.56067
480--473	0.307	0.51287
473--467	0.410	0.38722
467--461	0.512	0.29073
461--457	0.580	0.23658
457--452	0.685	0.16431
452--447	0.762	0.11805
447--442	0.832	0.07988
442--438	0.872	0.05949
438--433	0.901	0.04528
433--429	0.960	0.01773

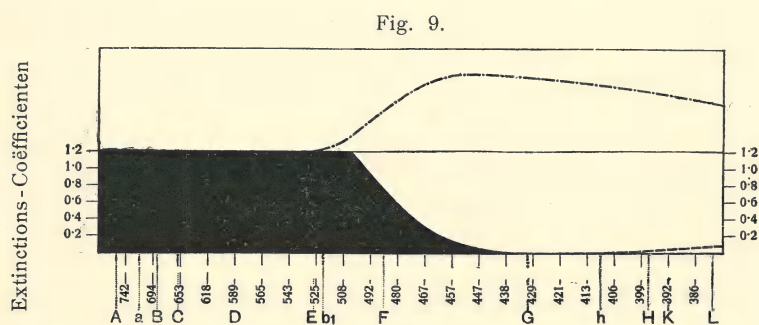
Absorptionsspectrum von Kaliummonochromat.

(40 g Kaliummonochromat in Wasser zum Gesamtvolumen = 1 l gelöst.)

Spectralbezirk (Wellenlänge)	Lichtstärke J'	Extinctionscoefficient (e)
525--520	0.932	0.03059
520--516	0.842	0.07469
516--512	0.740	0.13077
512--508	0.624	0.20482
508--504	0.520	0.28400
504--500	0.430	0.36654
500--496	0.347	0.45968
496--492	0.200	0.69897
492--489	0.120	0.92082
489--486	0.040	1.39794

¹⁾ Zu meinen Messungen verwendete ich einen Krüss'schen Universal-Spectralapparat mit symmetrischem Doppelspalt (s. Traube: «Phys.-chem. Methoden», 1893, pag. 192; Krüss: «Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse», 1891; Vierordt: «Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse», Tübingen 1873; Vierordt: «Die quantitative Spectralanalyse und ihre Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie», Tübingen 1876; H. W. Vogel: «Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe», 1. Aufl., 1877, pag. 348.)

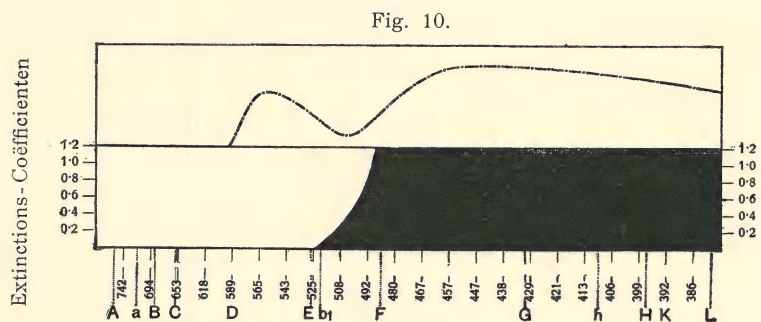
In Fig. 9 und 10 stellte ich die Absorptionscurve der Chromat- und Kupferfilter graphisch dar; hierbei sind die Wellenlängen des Lichtes als Abscissen, die Extinctionscoefficienten als Ordinaten eingetragen. Fig. 9 zeigt, wie die Lichtdurchlässigkeit des Kupferoxydammoniakfilters im Blau allmählich steigt, um bei $\lambda = 430$ voll durchlässig zu erscheinen. Die darüber angebrachte punktierte Curve stellt schematisch die Schwärzungscurve der gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatte im



Absorptionsspectrum (prismatisches Spectrum) von Kupferoxydammoniak, bezogen auf Wellenlängen und Fraunhofer'sche Linien, sowie auf die Extinctionscoefficienten. — Die gestrichelte Curve stellt schematisch die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine gegen Sonnenlicht im prismatischen Spectrum dar.

Sonnenspectrum dar. Man erkennt daran, dass die beiden letzteren Curven einen ähnlichen Verlauf haben, dass jedoch das Hellblau durch das Kupferfilter etwas zu stark gedämpft wird; dies hat zur Folge, dass in diesem Bezirke nicht die ganze Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers zur Geltung kommt, was sich unter Berücksichtigung dieser Sachlage vermeiden liesse, wenn man andere intensiv absorbierende blaue Farbstoffe benützen würde, deren

Absorptionscurve etwa bei $\lambda = 492$ steil abfällt. Fig. 10 zeigt die günstigere (weil schroffer abfallende) Absorptionscurve der vierprocentigen Kaliummonochromatlösung und darüber (als punktierte Linie) die schematische Darstellung der Schwärzungscurve einer Erythrosin-Bromsilbergelatineplatte mit ihrem charakteristischen Maximum und Minimum. Den Effect derartig charakterisierter Lichtfilter auf die sensitometrische Bestimmung der relativen Farbenempfindlichkeit orthochromatischer Platten untersuchte ich zuerst bei einer Reihe von orthochromatischen Platten, welche für Gelbgrün mittelst Erythrosin, Eosin und ähnlich wirkenden Farbstoffen sensibilisiert waren und fand, dass die besten Handelssorten¹⁾ solcher Platten bei Amylacetatlicht folgendes Verhältnis²⁾ der Empfindlichkeit hinter einem Filter von reinem Wasser, Kupferoxydammoniak und Kaliummonochromat auf-



Absorptionsspectrum von Kaliummonochromat (analog dargestellt wie in Fig. 9). — Die gestrichelte Curve stellt die photographische Empfindlichkeit von Erythrosin-Bromsilbergelatineplatten gegen das Sonnenspectrum dar.

weisen. Eine Benzinlampe gibt ähnliche Relationen, jedoch weichen die Zahlen für das Empfindlichkeitsverhältnis $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}}$ um einige Procen-te von der Relation für Amyllicht ab (circa 3 Procen-te²⁾), was noch

¹⁾ Man kann sich orthochromatische Platten, welche den besten Handelssorten dieser Art an Gelbgrünempfindlichkeit gleichkommen, selbst herstellen, wenn man Bromsilbergelatineplatten in ammoniakalischer Erythrosinlösung badet (s. Eder: «Recepte und Tabellen», V. Aufl., 1900).

²⁾ Der Lichtverlust bei dieser Bestimmung rührt davon her, dass das Blau- und Gelbfilter nicht strenge aneinanderschliessen, sondern eine Lücke lassen. Bei direct im Spectralapparate vorgenommenen spectrometrischen Messungen streng aneinanderschliessender Strahlengebiete tritt dieser Verlust nicht auf.

genauer zu bestimmen ist). Für die besten bis jetzt erzeugten gelbgrünempfindlichen Platten ist die relative Empfindlichkeit (bei Amyllicht) hinter $\frac{\text{Blaufilter}}{\text{Gelbfiter}} = \frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$, jedoch kommen «gelbgrünempfindliche Platten» in den Handel, welche in der Praxis noch als recht gut verwendbar gelten und die ungünstigere Verhältniszahl für Amyllicht Empfindlichkeit $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}} = \frac{1}{0.8}$ bis 1 aufweisen.

Empfindlichkeitsproben gegen Amyllicht mit Lichtfiltern.

	Wasser- filter	Kupfer- oxyd- ammoniak	Kalium- mono- chromat	Relative Empfindlichkeit $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}}$
Beste Sorte von Erythrosinplatten	1	0.149	0.68	$\frac{1}{4.7}$
Handelssorten gelbgrünempfindlicher Platten	1	0.46	0.34	$\frac{1}{0.78}$
Schlechte Eosinplatten	1	0.71	0.06	$\frac{1}{0.08}$

Benützt man das elektrische Bogenlicht als Lichtquelle, so ändern sich diese Verhältniszahlen, ebenso bei Proben am Tageslichte. Einen guten Rückschluss für die praktisch vielfach in Anwendung stehende Photographie bei elektrischem Lichte gestattet eine durch Bogenlicht gleichmässig erhellte weisse Papierfläche. Lässt man das davon reflectierte Licht durch eine kleine Öffnung unter Vorschaltung der Lichtfilter auf das Scheiner-Sensitometer fallen, so kann man ohne Schwierigkeit die relative Gelb- und Blauempfindlichkeit quantitativ bestimmen. Die hierbei resultierenden Verhältniszahlen

der $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelbgrün}}$ -Empfindlichkeit weichen vom Amyllichte stark ab, nähern sich aber mehr jenen für diffuses Tageslicht. Meine Versuche mit Bromsilberplatten ergaben, dass die elektrisch beleuchtete weisse Papierfläche im Blaubezirke (Kupferoxydammoniakfilter) photographisch 3.1 mal heller ist (bei gleicher Gelbgrün-Empfindlichkeit zwischen D bis b_1) als die Amyllampe. War zum Beispiel die relative Empfindlichkeit $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}}$ bei Amyllicht = $\frac{1}{5}$, so war sie für dieselbe Plattensorte bei reflectiertem weissen elektrischen

Bogenlichte = $\frac{1}{1.6}$. Diese Zahl gilt für die Sensibilisierungszone im Gelbgrün (Typus Erythrosin); ist die Platte stärker empfindlich für Blaugrün, so differieren die Werte weniger, wenn aber eine dominierende Empfindlichkeit für Gelb oder Orange vorhanden ist, so wächst diese Zahl.

Zur Controle dieser Zahlen liess ich zahlreiche praktische photographische Aufnahmen im Reproductionsatelier der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt mit derartig vorausberechneten Expositionszeiten vornehmen und es ergaben sich stets correct exponierte Negative. Daraus geht die Nützlichkeit derartiger sensitometrischer Bestimmungen für die Photographie hervor.

Die Gesamttempfindlichkeit von orthochromatischen Platten, verglichen mit jener von gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten gegen «weisses» Licht (Tageslicht, oder dem damit einigermaßen ähnlichen, aber nicht identischen Bogenlichte), lässt sich nicht ohneweiters aus der sensitometrischen Bestimmung ihrer Gesamttempfindlichkeit bei Kerzenlicht ermitteln. Es erscheint somit nicht praktisch, die sensitometrische Empfindlichkeit von orthochromatischen Platten für Amyl- oder Benzinlicht anzugeben, wenn man die Anzeigen für Expositions-Berechnung bei weissem

Lichte (Tageslicht, elektrisches Licht) verwerten will. Wie die relative Empfindlichkeit gewöhnlicher Bromsilbergelatine- und orthochromatischer Platten gegen Amyllicht einerseits und andererseits gegen weisses Licht schwankt, zeigt folgende Tabelle:

Relative Empfindlichkeit verschiedener photographischer Platten bei Amyl- und elektrischem Lichte.

	Amyllicht (direct wirkend)	weisses Papier, erhellt von elektrischem Bogenlichte
Bromsilberplatte	1	1
Erythrosinplatte	2·3	1·27
Handelssorte gelbgrünempfindlicher Platten	1·6	0·67
Handelssorte gelbgrünempfindlicher Platten, andere Sorte	1·2	0·42

Wie man sieht, kann es sogar vorkommen, dass bei Amyllicht orthochromatische Platten empfindlicher als gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten sind, während bei elektrischem Lichte das Umgekehrte eintritt.

Man erhält jedoch correcte und für die praktische Photographie verwertbare Sensitometerangaben, wenn man die Empfindlichkeit einer gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatte (zum Beispiel ich benützte u. a. die Schleussner-, Schattera-, Lumière-, Apolloplatte) mit der Benzin-Normallampe oder Amyllampe im Scheiner-Sensitometer auf Empfindlichkeit (Schwellenwert) misst, diese Platte den photographischen Empfindlichkeitsproben von orthochromatischen Platten mit «weissem» Lichte als Standard zugrunde legt und dann angibt, zum Beispiel: «Die orthochromatische Platte ist bei elektrischem Bogenlichte um 27 % oder 1 Grad Scheiner empfindlicher als eine Bromsilberplatte von 10 Grad Scheiner».

Neubestimmung der Empfindlichkeitsmaxima für Bromsilbergelatine, Jodsilbercollodion und Chlorsilbergelatine.

Die Bedeutung des Empfindlichkeitsmaximums des Bromsilbers gegen das Spectrum für sensitometrische Versuche veranlasste mich, die nicht ganz übereinstimmend angegebene Lage dieses Maximums neuerdings zu untersuchen. Hierzu bediente ich mich nicht nur des Gitterspectrographen, sondern auch eines für Violett sehr gut durchlässigen Glasspectrographen Steinheil's mit einem Compoundprisma und nichtachromatischen, dünnen, einfachen Glaslinsen¹⁾.

Bei diesen Untersuchungen berücksichtigte ich nur jenen Theil des Spectrums, welcher bei der praktischen Photographie mit Glaslinsen, sowohl bei Tages-, als elektrischem Lichte (reflectiertes Licht) zur Geltung kommt.

Der Glasspectrograph mit einem guten dreifach verkitteten Glas-Compoundprisma oder mit Warnerkeprisma ist genügend durchlässig für Ultraviolett, um Untersuchungen über Wirkung von Lichtfiltern zu photographischen Reproductionszwecken in diesem Strahlengebiete vornehmen zu können. Bei fünffach verkitteten Glasprismen à vision directe, welche Schwerflint enthalten, würde sich dagegen die Lichtabsorption im Violett stark und störend bemerklich machen, was bei vergleichenden Versuchen zu berücksichtigen ist.

¹⁾ Vergl. pag. 128, II. Theil, dieser Abhandlungen.

Der Gitterspectrograph gibt auf Bromsilbergelatineplatten weiter gegen Ultraviolett eine kräftigere Schwärzung als der Glasspectrograph, aber gegen Grün und Blau zeigt sich die Wirkung bei beiden sehr ähnlich der von gut durchsichtigem Glase. Vergleicht man die im sichtbaren Spectrum liegenden Maximalwirkungen des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine einerseits beim Gitter-, andererseits beim einfachen Glasprismen-Spectrographen, so ergibt sich, dass die entschieden nachweisbaren Verschiebungen hierbei nicht grösser sind, als sie überhaupt nach H. W. Vogel auch bei verschiedenen Sorten von Bromsilberplatten (unabhängig von der Art der Spectrographen) vorkommen können.

Man kann bei Berücksichtigung dieser Thatsachen gute Glasspectrographen für derartige Arbeiten sehr wohl verwenden und man ist keineswegs ausschliesslich auf den Gitterspectrographen (welchen ich bei meiner ersten Abhandlung über Sensitometrie benützt hatte) angewiesen, um exacte Studien über den Verlauf der Sensibilisierung bei photographischen Platten machen zu können, wie in letzterer Zeit mehrfach behauptet wurde.

Variable Lage des Empfindlichkeitsmaximums verschiedener Sorten von Bromsilbergelatineplatten gegen das Sonnenspectrum, im Gitter- und Glasprismen-Spectrographen.

	Maximum der Wirkung im Spectrum	beiläufiges Band der Hauptwirkung bei kürzerer Belichtung	Erstreckung des Bandes bei längerer Belichtung
Gitterspectrograph (Schleussnerplatte)	von λ 447 bis 445 Mittel 446	von λ 458 bis 420	(E- über HK gegen L) von λ 500 oder 476 bis Ende des Sonnenspectrums, starke Wirkung bis weit ins Ultraviolett
Glasspectrograph (Schleussnerplatte)	von λ 453 bis 449 Mittel 451	von λ 460 bis 425 oder bis 400	von λ 462 bis 400
Glasspectrograph (Deutsche «Apolloplatte»)	Mittel $\lambda = 455$	von λ 468 bis 430, fast ebenso bis $\lambda = 390$	
Glasspectrograph (Englische «Imperialplatte»)	von λ 462 bis 455	von λ 468 bis 440	von λ 486 bis 425, ziemlich stark bis $\lambda = 400$

Vorstehende Tabelle gibt die Zusammenstellung der Resultate meiner Untersuchungen über die Lage des Maximums der Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine gegen das Sonnenspectrum sowohl im Gitter-, als im Glasspectrographen.

Während bei kurz exponierten Platten und harter Entwicklung das Maximum sich bei diesen Platten in der Sonne (Glasspectrograph) von $\lambda = 451, 455, 458$ ergibt, so liegen die Mittel der Maximalwirkungen etwas länger belichteter (immer noch unterexponierter) Bromsilbergelatineplatten (Sonne) nicht genau an derselben Stelle.

Das Maximumband solcher etwas länger belichteter Platten verläuft im Glasspectrographen (Sonne) bei verschiedenen anderen, als in der Tabelle angegebenen Bromsilbertrockenplatten des Handels durchschnittlich von

$$\lambda \text{ 468 bis } \lambda \text{ 435, Mitte } \dots \lambda = 443,$$

$$\text{oder von } \lambda \text{ 460 bis } \lambda \text{ 425, Mitte } \dots \lambda = 452,$$

was von rascherer Ausbreitung der Wirkung gegen Ultraviolett herrührt. Solche scheinbare Maxima wurden ferner von λ 445 bis 540 gefunden. Folgende Zusammenstellung macht dies klarer:

**Wahre und scheinbare Maxima der Wirkung des Sonnenspectrums
auf ein und dieselbe Bromsilbergelatine-Sorte.**

Art des Spectrographen	wahres Maximum bei kurzer Belichtung	scheinbares Maximum (Mitte des Bandes) bei längerer Belichtung
Gitterspectrograph	λ 446	λ 436
Glasspectrograph	λ 451 (bis 458)	λ 443 (bis 454)

Künstliche Lichtquellen ändern die Lage des Empfindlichkeitsmaximums auf photographischen Platten entsprechend der spectralen Zusammensetzung des ausgesendeten Lichtes, und zwar fand ich bei einer Versuchsreihe mittelst des Glasspectrographen folgende Schwankungen:

		Maximum der Empfindlichkeit
Bromsilbergelatine, Sonnenlicht		bei $\lambda = 451$
„ Auer-Gasglühlicht		454
„ Gas-Argandbrenner		456
„ Petroleum-Flachbrenner		457

Die photographischen Maxima auf Bromsilber treten stets als breite Bänder auf und sie lassen sich demzufolge nicht genau festlegen, jedoch entsprechen die obigen Ziffern gut der thatsächlichen Verschiebung des Maximums des photochemischen Effectes dieser Lichtquellen auf Bromsilbergelatine¹⁾.

Vielfach werden in der orthochromatischen Photographie Erythrosin-Gelatineplatten verwendet, welche den gebräuchlichen Typus der gelbgrünempfindlichen Platten abgeben.

Das Sensibilisierungsmaximum auf Erythrosinbromsilberplatten liegt in meinem Glasspectrographen für Sonnenlicht bei:

		Sensibilisierungsmaximum
Erythrosin - Bromsilber - Gelatine, kurze Belichtung		von λ 565 bis 560
Mitte des Sensibilisierungsbandes circa		bei λ 562.

Ein fast ebenso dichtes Band schliesst sich beiderseits von $\lambda = 570$ bis 548 an, gegen Orange sinkt es mittelstark bis circa $\lambda = 580$, verläuft schwach bis über die Fraunhofer'sche Linie *D* und verliert sich bei $\lambda = 600$, obschon es sich bei sehr langer Belichtung ins Orangeroth schwach erstreckt; in letzterem Falle sind die Stellen des Sensibilisierungsmaximums schon unmässig überexponiert. Gegen Grün sinkt die Wirkung mit abnehmender Wellenlänge weniger rasch, so dass bei längerer Exposition das Sensibilisierungsband sich unsymmetrisch, das ist mehr gegen Blaugrün als gegen Gelb, erweitert; mittelstarke Wirkung lässt sich bis circa $\lambda = 540$ oder 545 verfolgen. Das Minimum der Wirkung liegt bei λ 502 bis 495.

Im Gitterspectrum ermittelte ich bei meinen Erythrosin-Bromsilberplatten das Sensibilisierungsmaximum (Sonnenlicht) bei circa $\lambda = 558$, also etwas weiter gegen das stärker brechbare Ende, jedoch sind bei diesen breiten Sensibilisierungsbändern im Gitterspectrum die Bestimmungen dieser Maxima keineswegs genau.

¹⁾ Das photographierte Spectrum dieser Lichtquellen erfährt an der stärker brechbaren Seite gegen Ultraviolett eine stark merkliche Verkürzung je nach der Lichtart.

Die Bestimmung der relativen Farbenempfindlichkeit photographischer Platten (respective ihrer photographischen Schwärzung, der relativen Belichtungszeit, welche zum Eintritte gleicher Schwärzungen im rothgelben und blauvioletten Spectralbezirke nothwendig ist) wird bei Quarz- oder Glas- oder Gitterspectrographen nicht nur durch die Absorptionerscheinungen beeinflusst, sondern auch durch die verschiedene Dispersion, weil beim prismatischen Spectrum der rothgelbe Bezirk auf eine kleinere Fläche zusammengedrängt ist, als beim Gitterspectrum und demgemäss intensivere photographische Schwärzungen entstehen. So muss man zum Beispiel für Erythrosinplatten im Gelb relativ zu Blau länger belichten, wenn man das Gitterspectrum anstatt des prismatischen Spectrums benützt, selbst wenn man sich von der Violettdämpfung durch Anwendung von Quarzprismen oder Linsen gänzlich unabhängig macht. Für Untersuchungen dieser Art bleibt das Gitterspectrum als Standard vorzuziehen, während man in vielen anderen Fällen mit dem prismatischen Spectrum sein Auslangen vollkommen finden kann.

Jodsilbercollodion.

Für die angewandte Photographie kommt das Verhalten des Jodsilbercollodions «im nassen Verfahren» mit Silberbad und saurer Eisenvitriol-Entwicklung sehr in Betracht; im Dreifarbendrucke benützt man solche Platten ohne Lichtfilter zur Erzeugung jener Theil-Negative, welche den blauvioletten Strahlen entsprechen und die Druckplatte für Chromgelb liefern. Die dominierende Wirkung des Sonnenspectrums auf Jodsilbercollodion beginnt kräftig bei circa $\lambda = 437$ einzusetzen, sowohl beim Gitter- als Glasspectrographen, und geht mit fast gleicher Kraft ins Ultraviolett hinein. Die Mitte der Maximalwirkung liegt bei $\lambda = 425$ bis 420 (Glasspectrograph oder Gitterspectrograph mit farblosen Spiegelglas-Lichtfiltern).

Dieses Spectralgebiet (von λ 437 bis zum Beginne des Ultraviolett) kommt also bei dem oben genannten photographischen Processe mit Glas-Linsen und Filtern besonders zur Geltung.

Chlorsilbergelatine.

Stellt man Gelatineemulsionen mittelst Chlorsilber und überschüssigem löslichen Chlorid her, so erhält man Chlorsilbertrockenplatten, welche sich ähnlich wie Bromsilberplatten entwickeln lassen, feinkörniger (aber viel unempfindlicher) als letztere sind¹⁾ und an Farbenempfindlichkeit stark von Brom- und Jodsilber abweichen.

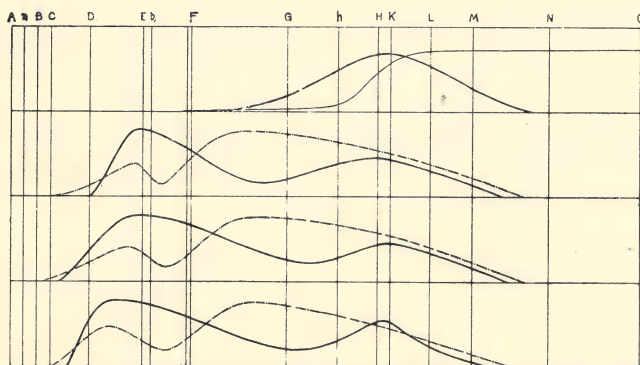
Im Gitterspectrum hat Chlorsilbergelatine das Maximum der Empfindlichkeit (Sonnenlicht) hinter der Fraunhofer'schen Linie *K* zu Beginn des Ultraviolett; vor den Linien *H* ($\lambda = 396$) und *K* ($\lambda = 393$) beginnt die starke Wirkung, steigt rasch an, erreicht bei circa $\lambda = 380$ das Maximum und bleibt auf gleicher Höhe, soweit das Sonnenspectrum kräftig die Atmosphäre passieren kann, das ist bis circa $\lambda = 320$. Die Mitte des Empfindlichkeitsbandes der Chlorsilbergelatine bei normaler Belichtung liegt unter diesen Verhältnissen circa bei $\lambda = 355$.

Durch farblose Glasprismen wird das Maximum der photographischen Wirkung des Sonnenspectrums vom Ultraviolett gegen die Grenze von Violett und Ultraviolett (gegen die Linien *HK*) gedrängt. Dieser Effect entspricht der absorbierenden Wirkung von Glasmassen, wie sie gewöhnlich in

¹⁾ Vergl. Eder-Pizzighelli: «Die Photographie mit Chlorsilbergelatine», Wien 1881; ferner Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», Bd. III, 4. Aufl., pag. 395. — Derartige Chlorsilbergelatineplatten stellt in sehr guter Qualität A. Herzka in Dresden her. Als Entwickler benützte ich: Lösung I. 60 g Kaliumoxalat, $2\frac{1}{2}$ g Chlorammonium, 1 g Bromkalium, 500 cm³ destillirtes Wasser. Lösung II. 16 g Eisenvitriol, 8 g Citronensäure, 8 g Alaun, 500 cm³ destillirtes Wasser. Vor dem Gebrauche werden die Lösungen I und II zu gleichen Theilen gemischt. S. auch Eder: «Recepte und Tabellen für Photographie», V. Aufl., 1900, pag. 40.

Aplanaten und anderen Objectiven mit gut durchlässigen Gläsern vorkommen; würde ein Objectiv schweres Flintglas enthalten, so würde die Maximalwirkung sogar bis zur Fraunhofer'schen Linie h ($\lambda = 410$) gedrängt werden und die Wirkung gegen HK schwächer werden. Fig. 11 zeigt den ver-

Fig. 11.



1. Wirkung des Sonnenspectrums auf Chlorsilbergelatine (stark gezeichnete Curve: Glasspectrograph; dünn liniierte Curve: Concavgitter). — 2. Voll ausgezogene Curve: Eosin-Badeplatte auf Bromsilbergelatine; punktierte Curve: Eosin auf Chlorsilbergelatine. — 3. Voll ausgezogene Curve: Glycinroth auf Bromsilbergelatine; punktierte Curve: Glycinroth auf Chlorsilbergelatine. — 4. Voll ausgezogene Curve: Rose bengal auf Bromsilbergelatine; punktierte Curve: Rose bengal auf Chlorsilbergelatine.

auch rasch durch eine Photographie des Sonnenspectrums aus Chlorsilbergelatine ein Urtheil verschaffen, ob die Glasprismen eines Spectrographen für derartige Versuchsreihen genügen oder nicht. Gitter- oder Quarzspectrographen sind selbstverständlich in diesen stark brechbaren Spectralgebieten stets an Helligkeit überlegen und es sind derartige Vorproben für letztere Apparate überflüssig.

Variable Sensibilisierungswirkung von Farbstoffen auf Brom- und Chlorsilber.

Für die vorliegenden sensitometrischen Versuche ist die genaue Kenntnis der Lage der Sensibilisierungsmaxima der für Gelbgrün sensibilisierenden Farbstoffe von Belang. Deshalb untersuchte ich neuerdings die Wirkung gleicher Farbstoffe auf verschiedene photographische Schichten, insbesondere auf Bromsilbergelatine-, Chlorsilbergelatine-Platten²⁾ und Bromsilbercollodion-Emulsion³⁾ und zwar benützte ich Eosin (Tetrabromfluorescein), Erythrosin (Tetrajodfluorescein) und Rose bengal.

Die durch den betreffenden Farbstoff bewirkten Sensibilisierungsmaxima liegen bei kurzen Belichtungen sowohl bei Brom- und Chlorsilbergelatine, als auch bei der Collodionemulsion in der Regel annähernd an derselben Stelle, mitunter sind sie gegeneinander etwas verschoben (um ± 1 bis 6 Angström'sche Einheiten).

¹⁾ Über den Effect von Spectrographen mit Schwerflint schrieb ich bereits vor 17 Jahren in meiner Abhandlung «Über das Verhalten der Haloidverbindungen des Silbers gegen das Sonnenspectrum», (s. pag. 1 ff, I. Theil, dieser Abhandlungen).

²⁾ Von mir zuerst untersucht 1884 (a. a. O., wo sich auch eine gezeichnete Curve der Spectralwirkung auf Chlorsilber + Eosin vorfindet, welche im wesentlichen mit meinen neuerlichen Beobachtungen übereinstimmt, jedoch den Verlauf der Sensibilisierung weniger genau wiedergibt, als die dieser Abhandlung in Fig. 11 beigegebene Curve.

³⁾ Gewaschene Albert'sche Bromsilbercollodionemulsion, welche, mit dem betreffenden Farbstoffe gefärbt, im Silberbade 1:500 gebadet und dann mit alkalischem Glycin-Entwickler hervorgerufen wurde.

schiedenen Verlauf der Empfindlichkeitscurve von Chlorsilbergelatine gegen Sonnenlicht, je nachdem man sich des Gitter- oder eines gut durchlässigen Glas-Spectrographen bedient¹⁾. Ich glaube nach meinen Beobachtungen zu folgendem Satze berechtigt zu sein: «Zeigt ein optischer Glasapparat gegenüber dem Sonnenspectrum eine so gute Durchlässigkeit für die stärker brechbaren Strahlen, dass die Spectrumphotographie auf Chlorsilbergelatine eine Maximalwirkung bei den Fraunhofer'schen Linien HK an der Grenze des Violett und des Ultraviolett aufweist, so entspricht er bezüglich Lichtdurchlässigkeit des gesamten sichtbaren Spectrums allen Anforderungen für Zwecke der gewöhnlichen Photographie farbiger Objecte, ohne irgendwelche störende Farbendämpfungen mit sich zu bringen». Dementsprechend kann man sich

Bei ganz kurzen Belichtungen liegt das Sensibilisierungsmaximum von Tetrabromfluoresceïn (Eosin) bei Bromsilber- und Chlorsilbergelatine fast an derselben Spectralstelle, jedoch erscheint bei mehreren meiner Spectrumphotographien das Eosinmaximum beim Bromsilber ein wenig weiter gegen Gelb liegend, als beim Chlorsilber¹⁾. Zusatz von Ammoniak zum Farbbade beeinflusst die Farbenempfindlichkeit günstig, ist aber nicht ohne Rückwirkung auf den Verlauf des Sensibilisierungsbandes.

Bei Chlorsilber und Bromsilbergelatine sind die Minima der Empfindlichkeit viel mehr voneinander verschieden, als ihre Maxima, wie die folgende Zusammenstellung meiner Messungen zeigt:

	Glasspectrograph (Sonnenlicht)	
	Sensibilisierungsmaximum bei	Minimum bei
Chlorsilbergelatine mit Eosin und Ammoniak ²⁾	$\lambda = 540$	$\lambda = 457$
Bromsilbergelatine mit Eosin und Ammoniak	$\lambda = 541$	$\lambda = 513$
Bromsilbergelatine mit Eosin ohne Ammoniak	$\lambda = 546$ bis 542	$\lambda = 525$

Während die Sensibilisierungsmaxima so ziemlich (nicht genau) an derselben Stelle im Gelbgrün sich befinden, schwanken die Minima viel mehr, weil bei längerer Belichtung und starker Entwicklung sich das Sensibilisierungsband unsymmetrisch beiderseits verbreitert und andererseits das photographische Band im Blauviolett, welches der photographischen Eigenempfindlichkeit des reinen Bromsilbers (oder Chlorsilbers) entspricht, nach steigender Belichtung sich seinerseits je nach der Belichtungsdauer bald mehr, bald weniger weit gegen Blaugrün ausbreitet; hierbei rückt bald das letztere Band, bald das erstere Band rascher vor, je nachdem die relative Gelbgrün- oder die Blauempfindlichkeit überwiegt.

Die erwähnte unsymmetrische beiderseitige Ausbreitung des eigentlichen Sensibilisierungsbandes ist auch die Ursache, warum bei längerer Belichtung und Entwicklung die Mitte dieses Bandes nicht mit dem eigentlichen Sensibilisierungsmaximum zusammenfällt, sondern allmählich gegen Blaugrün zu sich verschiebt. Hierin liegt der Grund der Unsicherheit der Bestimmung der Sensibilisierungsmaxima.

Die Empfindlichkeit einer Eosin-Bromsilbergelatineplatte reicht bei circa 100facher Überexposition (das ist 100mal längere Belichtung, als zur Entstehung eines guten Sensibilisierungsbandes nöthig ist) weit über die Fraunhofer'sche Linie *D* gegen *C*. Das auf Eosin-Chlorsilbergelatine photographierte Spectrum rückt mit entsprechender photographischer Schwärzung langsamer gegen Roth und schneller gegen Blaugrün vor; es erscheint bei kurz belichteten Platten zuerst nur Gelbgrün (Sonnen-spectrum), dann nach circa viermal längerer Belichtung erst ein photographischer Effect im Bezirke zu Beginn von Ultraviolett (*HK*); bei Eosin-Bromsilbergelatine ist es umgekehrt.

Eosin-Bromsilbercollodion mit chemischer Entwicklung¹⁾ gibt ein Sensibilisierungsmaximum bei $\lambda = 542$ bis 550 , bei anderen Platten bei 548 bis 549 , und zwar erscheint (Glasspectrograph, Sonnenlicht) im Gelbgrün die Wirkung früher als die Blauwirkung. Dagegen gab mir Bromsalzcollodion, gefärbt mit Eosin, gesilbert im starken Silberbade und entwickelt mit saurer Eisenvitriollösung, wie man dies zu orthochromatischen Gemäldereproductionen verwendet²⁾, kein so deutliches Sensibilisierungsmaximum, sondern bei einigermassen reichlicher Belichtung erstreckt sich das Band der

¹⁾ Vergl. Acworth, «Annal. Physik.».

²⁾ 100 *cm*³ Wasser, 2 *cm*³ Eosinlösung (1 : 500), 0.5 *cm*³ Ammoniak, Badezeit 1 bis 2 Minuten.

photographischen Wirkung von der Fraunhofer'schen Linie *D* kontinuierlich bis an die Grenze des Ultraviolett bei *HK*, wobei ohne Anwendung irgend eines Dämpfungsfilters die Wirkung allmählich gegen Blauviolett sinkt und kaum ein Minimum der Spectralwirkung irgendwo bemerkbar ist. Wird Chlorsilbercollodion ganz ebenso behandelt, so erhält man ein kräftiges Sensibilisierungsmaximum gleichfalls bei $\lambda = 542$ bis 550, bei anderer Platte bei 548 bis 549; die Wirkung erstreckt sich ins Violett, wobei sie jedoch im Blau durch eine Art Minimum unterbrochen wird. Es ist sehr bemerkenswert, dass im grossen und ganzen die dominierende Wirkung der Farbensensibilisierung von Eosin trotz der sehr verschieden präparierten photographischen Schichte nicht stärkere Abweichungen gegen das Spectrum aufweist.

Bei Versuchen mit Rose bengal auf Bromsilber- und Chlorsilbergelatine (Farbbad mit etwas Ammoniak) fand ich die Sensibilisierungsmaxima übereinstimmend an derselben Stelle bei $\lambda = 568$ bis 566, dagegen sind die Minima stark verschieden (für Chlorsilber bei kurzen Belichtungen $\lambda = 469$ bis 468, bei Bromsilber bei $\lambda = 509$), ohne dass diese Minima eine besonders gute Charakteristik abgeben würden. Chlorsilberplatten mit Rose bengal ohne Ammoniak¹⁾ zeigen die Sensibilisierungscurve steiler, prägnanter (mit dem Maximum bei circa 475 bis 471, also etwas verschieden vom Maximum ohne Ammoniak), Minimum bei 486 bis 481. Der Grund der Verschiebung des Minimums dürfte im Sinken der relativen Gelbgrün-Empfindlichkeit und Vorwalten der Violetttempfindlichkeit (s. vorher) zu suchen sein.

Ähnlich verhält sich Glycinroth. Die merkwürdigen Unterschiede in den Sensibilisierungsbändern von Farbstoffen auf Bromsilber- und Chlorsilbergelatine zeigt Fig. 11 (Curven, welche die Wirkung des Sonnenspectrums, Glasspectrograph, auf diese Schichten darstellen).

Fluoresceïn erzeugt auf Chlorsilbergelatine ein Sensibilierungsmaximum ungefähr bei $\lambda = 465$, bei Bromsilbergelatine aber bei $\lambda = 466$, das heisst, das Maximum ist bei Chlorsilber weiter gegen das weniger brechbare Ende gerückt (nur bei kurzer Belichtung und harter Entwicklung nachweisbar, bei normaler Belichtung und Entwicklung verschwinden diese Unterschiede). Sehr gut sensibilisiert Fluoresceïn das Bromsilbercollodion, wenn man mit einem schwachen Silberbade (1:500) sensibilisiert, exponiert, gut wäscht und dann alkalisch (mit Glycin etc.) entwickelt. Die Grünempfindlichkeit ist sehr gut. Monobromfluoresceïn wirkt unter analogen Verhältnissen im Bromsilbercollodion besonders gut²⁾; es sensibilisiert sehr kräftig für Grün und das Maximum des Sensibilisierungsbandes liegt zwischen jenem vom Fluoresceïn und Tetrabromfluoresceïn, bei vortrefflicher Gesamttempfindlichkeit der Schichte. Ein Zusatz von Monobromfluoresceïn zu Äthylviolettcollodion³⁾ verbessert dieses, gibt bei Steigung der Empfindlichkeit gute panchromatische Schichten. Da ich mit Monobromfluoresceïn-Bromsilbercollodion, sowie mit dessen Combination mit Äthylviolett vorzügliche Resultate hinter Grünfilter, respective Rothfilter erhielt, so führte ich dies Verfahren für directe Dreifarben-Autotypie-Aufnahmen ein; die Erfolge waren besser als mit anderen bisher bekannten Methoden.

Da die Eigenempfindlichkeit des Chlorsilbers im Ultraviolett stets weitab vom Sensibilierungsmaximum liegt, so eignet sich die Chlorsilbergelatineplatte besser zum Studium der typischen Sensibilisatoren, namentlich der als Blausensibilisatoren wirkenden gelben Farbstoffe; ihre Wirkung fliesst häufig mit der Bromsilberempfindlichkeit zu sehr zusammen, um in ihrer Eigenart sich präzise erkennen zu

¹⁾ Auch bei Chlorsilbergelatine-Emulsionen wirken schon ganz kleine Mengen von Ammoniak (zum Beispiel 0.1 bis 0.5% im Farbbade) sehr günstig auf Heraustreten des Sensibilisierungsbandes, zum Beispiel Chlorsilbergelatine + Rose bengal gibt ohne Ammoniak in meinem Compoundspectrographen das Sensibilierungsmaximum im Gelb erst bei 5 bis 7 mal längerer Belichtung als das Violett bei *HK*; mit Ammoniak kehrt sich das Verhältnis um.

²⁾ Auf Bromsilbergelatine bringt Monobromfluoresceïn keinen so guten Effect als Sensibilisator hervor.

³⁾ Äthylviolett als Sensibilisator für Roth und Gelb, eingeführt von E. Valenta; s. «Photographische Correspondenz», 1901, pag. 37.

lassen. Vergleicht man die Lage der Maxima und Minima in diesen Curven und wirft die Frage auf, ob derartige orthochromatische Chlorsilbergelatineplatten durch sensitometrische Bestimmung ihrer Empfindlichkeit hinter blauen und gelben Lichtfiltern sich ebenso entsprechend charakterisieren lassen, wie Bromsilberplatten, so ergibt sich Folgendes:

Wollte man die Grösse der Wirksamkeit der Farbensensibilisatoren bei Chlorsilbergelatineplatten durch Vorschalten von farbigen Lichtfiltern vor ein Sensitometer messen, so müsste man das Spectrum durch violette Filter an der Stelle der approximativen Grenze der Eigenempfindlichkeit des Chlorsilbers abfiltrieren und den anderen passenden, weniger brechbaren Theil für sich wirken lassen, um die Methode dem analogen Verfahren für Bromsilber anzupassen.

Durch dieses Beispiel sind die Grenzen der allgemeinen Anwendbarkeit derartiger Methoden überhaupt gekennzeichnet. Keinesfalls aber wird die Sensitometrie mit farbigen Lichtfiltern die spectrophotometrische Methode, wie ich sie in meiner Abhandlung über «System der Sensitometrie» beschrieb, ersetzen können, welche sowohl die photographische Einzelwirkung, als auch die Summenwirkung der Spectralbezirke zu messen gestattet.

Vergleichung der chemischen Helligkeit der Walrathkerze mit der Amylacetatlampe, bezogen auf Bromsilbergelatine.

In England wird bei verschiedenen photometrischen photographischen Arbeiten noch immer die Walrathkerze benützt und in neuerer Zeit bedient sich Chapman Jones für seinen Plattenprüfer¹⁾ wieder dieser Normkerze. Da die Beziehungen der chemischen Helligkeit der Walrathkerze zur Amylacetatlampe noch nicht näher bestimmt wurden, so stellte ich eine Reihe von Versuchen hierüber an. Es wurde von mir dieselbe Methode angewendet, welche ich in meiner zweiten Abhandlung («System der Sensitometrie») beschrieben habe; als lichtempfindliche Schichte wurden Bromsilbergelatineplatten von Schleussner benützt und die chemische Wirkung einer Walrathkerze von 45 mm Flammenhöhe bei 1 m und 3 m Abstand mit der Wirkung einer Hefner'schen Amyllampe verglichen. Die photographischen Platten wurden 5 bis 7 Minuten lang unter völlig gleichen Verhältnissen entwickelt, fixiert und der photographische Schwärzungseffect mittelst Hartmann's Mikrophotometer und zum Vergleiche mit Martens' Polarisationsphotometer gemessen²⁾.

Aus meinen Versuchen ergab sich die chemische Helligkeit (für Bromsilbergelatine) einer Walrathkerze (45 mm Flammenhöhe) im Mittel = 0.93 Hefner-Einheiten.

Nach den Berichten der Lichtmesscommission (Krüss, München 1897, pag. 73³⁾) wurde die optische Helligkeit der Walrathkerze = 1.129 bis 1.144 Hefner-Einheiten gefunden, das ist als Mittelwert rund 1.14 Hefner-Einheiten.

Nennt man nach Schwarzschild⁴⁾ «relative Actinität zweier Lichtquellen das Verhältniss ihrer photographischen Helligkeit s (für Bromsilber), dividirt durch das Verhältniss ihrer optischen Helligkeit (s_1)», so ergibt sich die Actinität der Walrathkerze relativ zur Hefner'schen Amyllampe =

$$\frac{\text{Chemische Helligkeit } (s)}{\text{optische Helligkeit } (s_1)} = \frac{0.93}{1.14} = 0.82.$$

¹⁾ «Photographische Correspondenz», 1901, pag. 430; ferner pag. 141 dieser Abhandlungen.

²⁾ Martens, s. «Photographische Correspondenz», 1901, pag. 528.

³⁾ Krüss H: «Bericht über die Arbeiten der Lichtmesscommission des deutschen Vereines von Gas- und Wasser-Fachmännern», München 1897.

⁴⁾ Schwarzschild: «Über die photographische Vergleichung der Helligkeit verschiedenfarbiger Sterne». Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien, mathem.-naturw. Cl., Bd. CIX, Abth. IIa, December 1900.

Es verhält sich somit die Walrathkerze betreffs relativer Actinität ähnlich wie die Benzinlampe, bei welcher sich nach meinen Vorversuchen die relative Actinität

$$\frac{s}{s_1} = \frac{0.0756}{0.089} = 0.85$$

ergibt.

Nach Kenntnis dieser Zahlen im Sinne der in meinem «System der Sensitometrie» aufgestellten Forderungen ist die Reduction der mit Hilfe einer Walrathkerze ermittelten Sensitometer-Angaben für Bromsilbergelatine auf die stets als primären Standard zu benützende Amyllampe leicht ermöglicht.

Martens' Polarisations-Photometer zur Bestimmung der Schwärzung photographischer Platten.

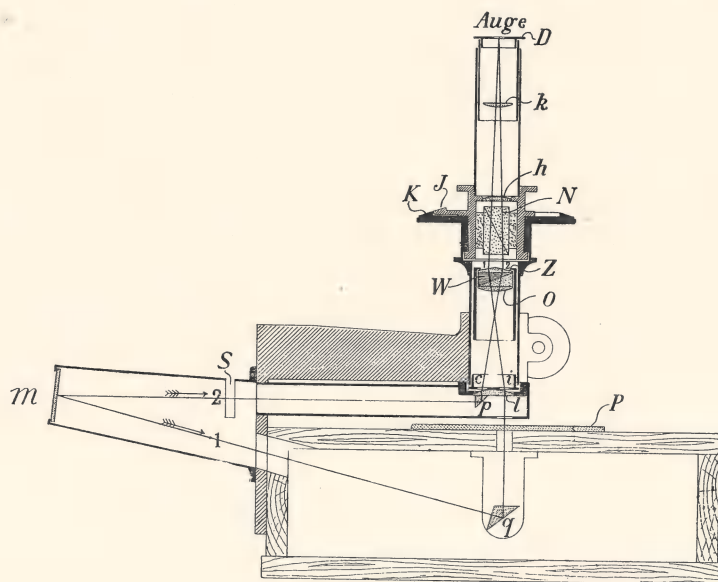
Von

J. M. Eder.

(Jahrbuch für Photographie und Reproductions-Verfahren, 1902, pag. 500.)

Zum Messen der Schwärzung der Undurchsichtigkeit photographischer Platten¹⁾ eignet sich Martens' Polarisations-Photometer²⁾, von Schmidt & Haensch in Berlin ausgeführt.

Fig. 12.



Beim Gebrauche stellt man den Apparat mit gleicher Helligkeit der beiden Gesichtsfeldhälften ein, schiebt die auf ihre Schwärzung zu untersuchende Platte ein, dreht den Nicol, bis beide Felder gleich hell sind und löst den Drehungswinkel (α) ab (Fig. 12).

¹⁾ S. Eder: «System der Sensitometrie» (I. Abtheilung), pag. 48 dieser Abhandlungen.

²⁾ «Photographische Correspondenz», 1901, pag. 91 und 295. — Ausserdem nach A. Hofmann: Hartmann's Mikrophotometer (s. pag. 55 dieser Abhandlungen).

Die folgende von J. M. Eder berechnete Tabelle enthält die Werte $tg^2 \alpha$ und die dazu gehörigen Schwärzungen der photographischen Schichte:

Schwärzung (Logarithmus der Undurch- lässigkeit)	α	$tg^2 \alpha =$	P. P.	Schwärzung (Logarithmus der Undurch- lässigkeit)	α	$tg^2 \alpha =$	P. P.
—	0°	0.000	0	0.74	23°	0.180	17
—	1	0.000	1	0.70	24	0.198	18
3.0	2	0.001	2	0.66	25	0.217	19
2.52	3	0.003	2	0.62	26	0.238	21
2.3	4	0.005	2	0.58	27	0.260	22
2.1	5	0.008	3	0.54	28	0.283	23
1.96	6	0.011	3	0.51	29	0.307	24
1.82	7	0.015	4	0.48	30	0.333	26
1.7	8	0.020	5	0.43	31	0.361	28
1.6	9	0.025	5	0.40	32	0.391	30
1.51	10	0.031	6	0.36	33	0.422	31
1.42	11	0.038	7	0.32	34	0.455	33
1.31	12	0.045	7	0.30	35	0.490	35
1.27	13	0.053	8	0.26	36	0.528	38
1.21	14	0.062	9	0.23	37	0.568	40
1.14	15	0.072	10	0.20	38	0.610	43
1.08	16	0.082	10	0.17	39	0.656	45
1.03	17	0.094	12	0.15	40	0.704	48
0.97	18	0.106	12	0.12	41	0.756	52
0.92	19	0.119	13	0.08	42	0.811	55
0.88	20	0.132	13	0.04	43	0.870	59
0.83	21	0.147	15	0.00	44	0.933	63
0.78	22	0.163	16	0.00	45	1.000	67

Beispiel: Das Polarisations-Photometer sei zu Beginn des Versuches auf O eingestellt. Nach dem Einschieben einer geschwärzten photographischen Platte muss der Nicol bei N um 20° ($\alpha = 20^\circ$) gedreht werden. Dies entspricht einer Schwärzung der photographischen Platte = 0.88 (Logarithmus der Undurchlässigkeit, pag. 57 dieser Abhandlungen).

Chapman Jones' Sensitometer oder Plattenprüfer.

Von

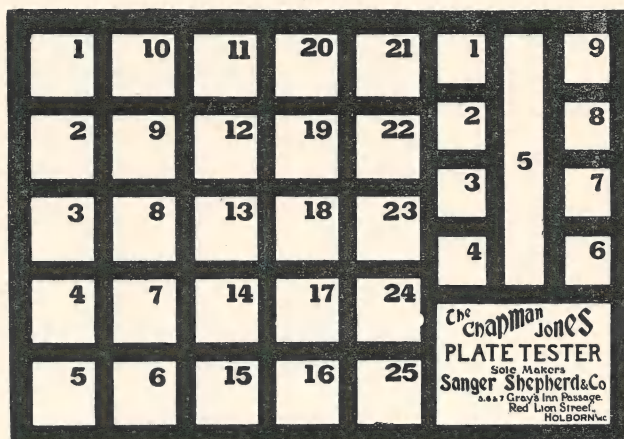
J. M. Eder.

(«Photographische Correspondenz», 1901, pag. 430.)

Chapman Jones in London construierte einen «Plate Tester» (Plattenprüfer), welcher eine Art Warnerke-Sensitometer darstellt und auch die Prüfung farbenempfindlicher Platten gestattet¹⁾. Es handelt sich hierbei um eine kurze, für die Zwecke der photographischen Praxis bestimmte Methode der Prüfung von photographischen Platten auf Gesamttempfndlichkeit und Farbenempfindlichkeit. Die Firma Sanger Shephert & Co. in London, W. C. Gray's,

Inn Passage Nr. 5, bringt dieses einfache Instrument in den Handel. Der Haupttheil des Jones'schen Plattenprüfers besteht aus einer Testplatte (s. Fig. 13) aus Glas vom Formate der englischen Viertelplatten = $11\frac{1}{2} \times 8\frac{1}{2}$ cm. Dieselbe umfasst: 1. eine Scala von 25 mehr oder weniger durchsichtigen Feldern, deren Dichtigkeit (nach Art des Warnerke-Sensitometers) von 1 an aufwärts stufenweise zunimmt, und zwar so, dass das Verhältniß des einen Feldes zum anderen bekannt ist. Die einzelnen bräunlichen Felder sind, wie beistehende Abbildung zeigt, mit Ziffern versehen; 2. eine Reihe von vier farbigen Feldern (1 bis 4 rechts) und einen

Fig. 13.



Streifen von grauem Ton (5), alle von annähernd gleichem Helligkeitsgrade; 3. eine Reihe von vier anderen farbigen Feldern (6 bis 9), von denen jedes ein bestimmtes Gebiet des Spectrums darstellt; 4. ein Feld, in welchem ein Halbtonnegativ über ein Strichnegativ gelegt ist und den Namen des Erfinders trägt (rechts unten). Zum Zwecke der Prüfung wird diese Testplatte mit der zu prüfenden Platte zusammengelegt und letztere beim Lichte einer englischen Normalkerze oder bei Tageslicht eine

¹⁾ Der Redaction der photographischen Fachzeitschrift «Apollo» in Dresden verdanke ich das Cliché Fig. 13, welches obenstehend in den Text gedruckt ist. Ich erhielt es durch die Firma A. Moll in Wien.

bestimmte Zeit lang belichtet¹⁾. Im ersteren Falle wird ein Copierrahmen benützt, der in einer Entfernung von 12 Zoll engl. (= 305 mm) von der Kerze senkrecht aufgestellt, die Kerze rückwärts mit einem halbkreisförmig gebogenen Schirme abdeckt, um falsches Reflexlicht abzuhalten (NB. die Dunkelkammer, in der man die Proben macht, soll schwarz gestrichen sein) und 30 Secunden lang belichtet. Nach dem Entwickeln und Fixieren der Platte kann dieselbe geprüft und verglichen werden. Verwendet man Tageslicht zur Exposition, was zur Ermittlung der Farbenempfindlichkeit vorzuziehen ist, so verfährt man folgendermassen: man stiftet ein Blatt weisses Papier auf ein senkrecht stehendes, vom Tageslichte beleuchtetes Brett und stellt auf dasselbe das Objectiv einer Camera oberflächlich scharf ein. Die Testplatte wird im Contact mit der zu prüfenden Trockenplatte in die Cassette gelegt, natürlich so, dass beim Aufziehen des Cassettenschiebers die Testplatte vorne liegt, dann wird eine bestimmte Zeit lang belichtet. Die Allgemeinempfindlichkeit der Platte wird beurtheilt nach der höchsten Nummer der Scala, die sichtbar ist, oder besser, nach der höchsten Nummer, die im Vergleiche zur nächst geringeren Nummer einen schätzbaren Copierunterschied zeigt. Der Unterschied von etwa zwei Nummern gibt an, dass die Empfindlichkeit derjenigen Platte, welche die höchste Nummer zeigt, ungefähr die doppelte der anderen Platte ist. Auf diese Weise kann auch der sogenannte «Schwellenwert» bestimmt werden.

Die Tonabstufung einer unter diesem Instrumente belichteten Platte erkennt man, indem man die ganze Scala der abgestuften Felder und ebenso den unter dem Halbtonfelde belichteten Theil vergleicht. Eine Platte, welche die grösste Anzahl von copierfähigen Abweichungen zwischen Weiss und Schwarz erkennen lässt, ist offenbar für allgemeine Aufnahmen geeignet, während eine Platte mit sehr steiler Tonabstufung, das heisst, bei welcher die Anzahl von Feldern zwischen denen, welche schwarz und denen, welche weiss copieren, eine sehr geringe ist, zur Reproduction von Strichzeichnungen und dergleichen am geeignetsten ist.

Die Gradation der Scalentheile ist derartig, dass ein Unterschied von zwei Nummern die doppelte Empfindlichkeit anzeigen soll. Es sollen nämlich nach Jones folgende Scalenwerte Geltung haben:

Scalenfeld	wirkende Lichtmenge
24	1
22	2
20	4
18	8
16	16
14	32
12	64
10	128
8	256
6	512
4	1024
2	2048

Durch Schwärzungsmessung im Sinne Hurter und Driffield's und meiner Ausführungen²⁾ kann man die charakteristische Curve der Platte bestimmen, wenn man das auf pag. 143 abgedruckte Diagramm (s. Fig. 14) benützt.

¹⁾ Obwohl die Walrathkerze kein so genaues Normallicht wie etwa die Hefner-Amyllampe ist, so hält Jones dies für die photometrischen Zwecke nicht schädlich, weil nach seiner Ansicht selbst Fehler von 25% bei der Schätzung der Empfindlichkeit praktisch nichts ausmachen. Von der Warnerke-Phosphoreszenz-Platte sieht Chapman ab.

²⁾ «Photographic Journ.», 1901, pag. 251.

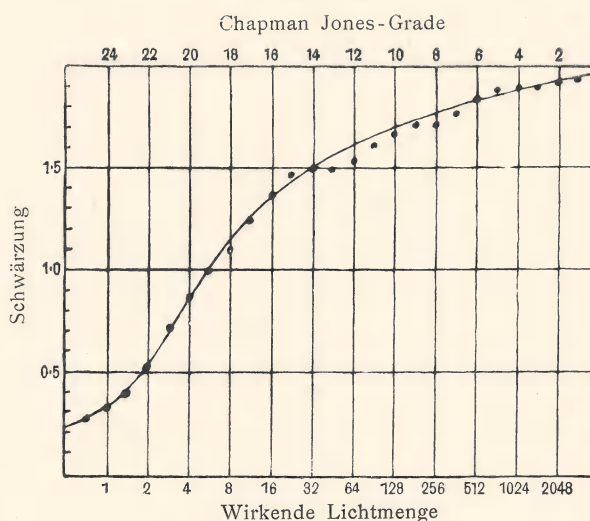
Ausser der bräunlichen Hauptscala sind noch andere Scalenfelder an der Testplatte angebracht.

Die Felder 1, 2, 3 und 4 (Fig. 14) enthalten rothe, gelbe, grüne und blaue Felder, 5 ist ein neutrales Grau im Sinne von Abney's Sensitometerprincip (Eder's Jahrbuch, 1901).

Die Farbenempfindlichkeit erkennt man an denjenigen Stellen der Platte, die unter den farbigen Feldern belichtet wurden. Eine vollkommen orthochromatische Platte liefert unter dem grauen Streifen Nr. 5 und den links daneben befindlichen Feldern 1 bis 4, welche, wie bemerkt, alle nahezu gleichen Helligkeitswert besitzen, Schwärzungen der gleichen Dichtigkeit. Solche farbenrichtige Resultate sind jedoch ohne Anwendung einer Gelbscheibe unmöglich und in dieser Beziehung gestattet das vorliegende Instrument die Prüfung von Gelbscheiben (Jones).

Die Felder 6, 7, 8 und 9 entsprechen Farben von bestimmten Regionen des Spectrums und zwar vom äusseren Roth (*C* bis *A*), dann Roth (von *D* bis *C*), Grün (von *b* bis *D*) und Blau (von Ultraviolett bis *b*). Diejenigen Farbenfelder, welche bestimmten Theilen des Spectrums entsprechen, lassen erkennen, gegen welche Farbe die Platten am empfindlichsten sind, so dass man daraus einen Schluss ziehen kann auf die Farbe, die das Lichtfilter besitzen muss, um vollkommene Correcturen zu liefern. Gewöhnliche Bromsilbergelatine-Trockenplatten sind praktisch empfindlich von Ultraviolett bis *b* oder *E* (Jones). Schätzt man, um die Farbenempfindlichkeit der orthochromatischen Platten mit der Gesamtempfindlichkeit vergleichen zu können, die Schwärzung zum Beispiel hinter dem rothen Felde ebenso stark wie Nr. 12 (bei Berechnung der Halbton-Hauptscala), dagegen bei einer anderen Platte unter sonst gleichen Umständen gleich Nr. 14, so soll die Rothempfindlichkeit bei beiden ums Doppelte variieren. Es sei noch bemerkt, dass die genannte Firma auf Wunsch ausser der graduierten Glastafel einen dazu passenden Copierrahmen, ferner ein Brett zum Aufstellen desselben und eine Normalkerze liefert.

Fig. 14.



Die letztere wird in einen durch das Brett hindurchgehenden Halter, der genau 11 Zoll vom Rahmen entfernt ist, gesteckt und von einem zusammenklappbaren Schirme umgeben.

Um die Angaben des Jones-Plattenprüfers auf die weitaus genaueren des Scheiner-Sensitometers reducieren zu können, stellte ich mit der letztgenannten Anordnung des Jones-Sensitometers mehrere Versuchsreihen an, wobei ich mich sowohl des Hartmann'schen Mikrophotometers, als des Martens'schen Polarisationsphotometers zur Messung der erhaltenen Schwärzungen bediente.

Dabei gieng ich, wie bei meinen vorhergegangenen sensitometrischen Arbeiten, von der Amyllampe aus, welche ich in einem Abstände = 3.637 m (Distanz der Dochtachse von der sensiblen Platte) vor einem grossen Scheiner-Sensitometer aufstellte und damit genau denselben chemischen Effect auf Bromsilbergelatine erhielt, als mit der Scheiner-Benzinlampe in 1 m Abstand. Bei diesem Vorgange erhielt ich also bei einer 1 Minute langen Belichtung wahre Scheiner-Grade, deren Werte in Secunden-Meterkerzen in Tabelle I meiner Abhandlung: «System der Sensitometrie photographischer Platten» (I. Abtheilung¹⁾) angegeben sind. Die so erhaltenen Streifen wurden nach dem Entwickeln und Fixieren mit den Ergebnissen des Jones-Plattenprüfers verglichen, wobei normale «Jones-Grade» beim Abstände der

¹⁾ Vergl. pag. 53 dieser Abhandlungen.

Walrathkerze von der Platte = 30·5 *cm*, Belichtungszeit = 30 Secunden, erhalten wurden. Die Schwärzung der beiden Scalen wurde gemessen und dann die Reduction der letzteren Grade auf die ersten vorgenommen, wobei ich folgende approximative Zahlen erhielt, welche zur vorläufigen Orientierung dienen können:

Vergleich der relativen Werte der Anzeigen des Scheiner-Sensitometers für Bromsilbergelatine mit dem Chapman Jones-Plattenprüfer (nach Eder).

Grade Scheiner, bezogen auf 1 Hefnerlicht im Abstände von 3·637 <i>m</i> oder der Benzinquelle bei 1 <i>m</i> Abstand und 1 Minute Belichtung	Grade Jones, bezogen auf 1 englische Walrathkerze, Abstand 30·5 <i>cm</i> ; 30 Secunden Belichtung	Grade Scheiner, bezogen auf 1 Hefnerlicht im Abstände von 3·637 <i>m</i> oder der Benzinquelle bei 1 <i>m</i> Abstand und 1 Minute Belichtung	Grade Jones, bezogen auf 1 englische Walrathkerze, Abstand 30·5 <i>cm</i> ; 30 Secunden Belichtung
<i>a</i>	13·2	7	18·5
<i>b</i>	13·8	8	19·5
<i>c</i>	14·4	9	20·6
1	14·9	10	21·1
2	15·3	11	21·7
3	15·8	12	22·5
4	16·2	13	23·0
5	16·8	14	24·0
6	17·5	15	25·0

Nach meinen Vorproben ist der Jones'sche Plattenprüfer als Sensitometer entschieden weniger exact als der Scheiner-Sensitometer. Die Scala steigt steil an, geringe Empfindlichkeitsdifferenzen sind demzufolge nicht bemerklich; überdies ist die transparente Scala bei meinem Exemplare nicht ganz regelmässig, sondern mit ziemlich starken Scalengehörnheiten behaftet. Immerhin wird sich das Jones-Sensitometer, namentlich zur praktisch approximativen Empfindlichkeitsschätzung, besonders von orthochromatischen Platten, für den Praktiker nützlich erweisen.

System der Sensitometrie photographischer Platten (IV. Abtheilung).

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 10. Juli 1902.)

Directe Schwärzung gefärbter Bromsilber- und Chlorsilberschichten im Sonnenspectrum.

Die directen photographischen Schwärzungsvorgänge von mit Farbstoffen sensibilisierten Bromsilberschichten gewinnen durch ihre Verwendung für photometrische Zwecke (Andresen¹⁾, Wingen²⁾, Ruzicka³⁾) erhöhte Bedeutung. Deshalb unterzog ich die Farbenempfindlichkeit verschiedener Bromsilber- und Chlorsilberpapiere einer neuerlichen genauen Untersuchung mittelst eines grossen Spectrographen, worüber ich in der «Wiener klinischen Wochenschrift», 1902⁴⁾) berichtet habe, weil diese photometrischen Processe mittelst lichtempfindlicher Papiere gegenwärtig besonders von Ärzten und Hygienikern cultiviert werden, aber die photochemische Grundlage dieser Lichtmessmethoden noch nicht genügend bekannt ist.

Bei diesem Anlasse versuchte ich auch den directen Schwärzungsvorgang von farbensenibilisierten Bromsilbergelatineplatten, wie sie sonst im Negativprocesse mit Hervorrufung verwendet werden. Ich setzte eine solche Erythrosinbadeplatte oder Schattera's Erythrosinplatte bei weit geöffnetem Spalte des Glas-Spectrographen durch mehrere Minuten bis mehrere Stunden dem Sonnenspectrum aus. Es trat bald die directe Schwärzung ein, und zwar ist der Gesamtverlauf der Schwärzungscurve im Spectrum überraschend ähnlich jenem der Schwärzungscurve der kurz belichteten und normal entwickelten Platte⁵⁾). Es tritt das bekannte Erythrosinmaximum im Gelbgrün auf (bei λ 558), die schwache Wirkung erstreckt sich über *D* bis ins Orange (bis circa λ = 612); das direct erhaltene Schwärzungsband bei längerer Belichtung reicht von λ 578 bis 540, liegt also fast an derselben Stelle wie das Erythrosinmaximum im

¹⁾ «Photographische Correspondenz», 1898, pag. 504; ferner 1902, pag. 394.

²⁾ Wingen: «Photographische Correspondenz», 1902, pag. 394.

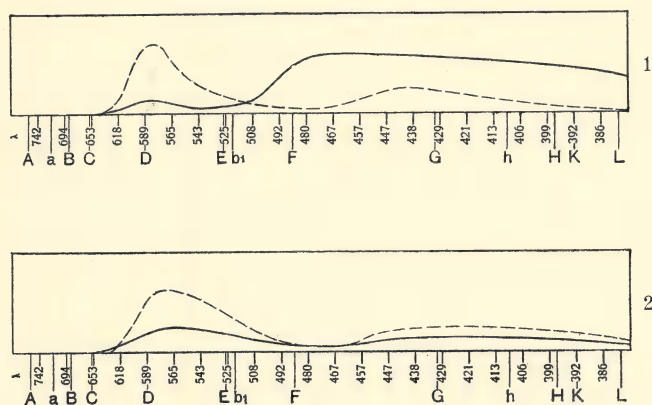
³⁾ Ruzicka: «Wiener klinische Wochenschrift», 1902, pag. 687; auch «Photographische Correspondenz», 1902, pag. 507.

⁴⁾ Eder: «Verwendung gelbempfindlicher photographischer Papiere für photometrische Bestimmung der Helligkeit von Arbeitsplätzen in Schulzimmern und Arbeitsräumen» («Wiener klinische Wochenschrift», Juli 1902, ferner «Photographische Correspondenz», 1902, pag. 507).

⁵⁾ Vergl. pag. 126ff. dieser Abhandlungen.

Negativ-Entwickelungsprocesse¹⁾; es tritt in beiden Fällen dasselbe Minimum im Blaugrün auf, und auch das Maximum der Eigenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine erscheint in beiden Fällen zwischen *F* und *G* im Blau. Eine Lumière'sche panchromatische Platte gab bei der directen Schwärzung eine photographische Wirkung über Grün bis ins Orangeroth (bis über die Linie *C*), trotzdem sie kaum merklich gefärbt ist; dabei ergibt sich eine Analogie des Verlaufes der directen photographischen Schwärzung im Spectrum mit der Entstehung des latenten und entwickelten negativen Bildes insoferne, als in beiden Fällen die Lichtwirkung zuerst im Blau und Violett und erst später im Grün bis Orange (mit zwei Maxima) auftritt, während bei Erythrosinplatten die Lichtwirkung in beiden Fällen im Gelbgrün dominiert.

Fig. 15.



1. Die gestrichelte Curve zeigt die directe Schwärzung von Andresen's Rhodamin-Bromsilberpapier im Sonnenspectrum, die voll ausgezogene Curve entspricht der directen Schwärzung einer mit Rhodamin gefärbten Bromsilbergelatineplatte.
2. Gestrichelte Curve: Entwickeltes latentes Lichtbild auf Rhodamin-Bromsilbercollodion mit überschüssigem Silbernitrat. — Voll ausgezogene Curve: Directe Schwärzung einer ebensolchen Bromsilberschichte im Sonnenspectrum.

Analog verhalten sich Wollschwarz-Bromsilbergelatineplatten (sie schwärzen sich aber nur sehr langsam mit Gelb und Roth des Spectrums). Tränkt man eine Bromsilbergelatineplatte²⁾ mit Andresen's Gemisch von Rhodamin *B* und Natriumnitrit, so erleidet eine solche Platte im Blau und Violett des Sonnenspectrums zuerst eine starke Schwärzung und erst später schwärzt sich die Schichte langsam im Gelb, während das mit überschüssigem Silbernitrat gefällte und dann gewaschene, mit Rhodamin ganz ebenso gefärbte Bromsilber (Andresen's Rhodamin-Bromsilberpapier) die dominierende Empfindlichkeit im Spectralgelb nächst der Linie *D* besitzt³⁾; dieses verschiedene Verhalten beider Arten von Bromsilber ist wohl zum Theile auf das im letzteren Falle vorhandene Silbernitrat zurückzuführen. Übrigens sind obige Rhodamin-Bromsilbergelatineplatten nicht nur im Schwärzungs-, sondern auch beim Entwicklungsprocesse im Vergleiche zu Erythrosinplatten nur wenig gelbgrünempfindlich bei überwiegender

Blauempfindlichkeit. Die voll ausgezogene Curve 2 zeigt die Wirkung des Sonnenspectrums auf eine solche von mir selbst mit Rhodamin *B*⁴⁾ getränkte Bromsilbergelatineplatte beim directen Schwärzungsprocesse nach sehr langer Belichtung; sie deckt sich mit der Schwärzungcurve beim Entwickeln des kurz belichteten latenten Lichtbildes einer ebensolchen Rhodamin-Bromsilbergelatineplatte. Die gestrichelte Curve stellt den Verlauf der directen photographischen Schwärzung auf Andresen's Bromsilberpapier nach dem Färben mit derselben Rhodaminsorte dar. Angeregt durch diese Beobachtung machte ich einen Gegenversuch mit Entwicklungsbildern auf Bromsilbercollodion mit demselben Rhodamin *B*

¹⁾ Ob die kleine Differenz gegenüber meinem Befunde beim Entwicklungsprocesse der Erythrosinplatten (Maximum bei λ 565 bis 560; Verbreitung von λ 570 bis 548; s. pag. 132 dieser Abhandlungen) auf die unsichere Ablesung der Mitte der ziemlich breiten Schwärzungsbänder zurückzuführen oder in der Natur des photochemischen Processes liegt, lässt sich derzeit nicht entscheiden.

²⁾ Hierbei ist bekanntlich Bromsilber mit überschüssigem Bromkalium gefällt und dann gewaschen.

³⁾ Vergl. meine vorher citierte Abhandlung in der «Wiener klinischen Wochenschrift», Juli 1902.

⁴⁾ Das von mir verwendete Rhodamin war weniger blautichig als das zu Andresen's Original-Rhodaminpapier von diesem selbst benutzte; mein Rhodamin gab Maxima von etwas geringerer Wellenlänge. — Ein Bad von 100 cm^3 Wasser, 5 cm^3 Rhodaminlösung in Alkohol (1 : 500) und 1 bis 2 cm^3 Ammoniak ertheilt den Bromsilbergelatineplatten eine sich ähnlich verhaltende Farbensensibilisierung.

und überschüssigem Silbernitrat (100 cm^3 von Albert's Bromsilbercollodion, 10 cm^3 alkoholische Rhodamin *B*-Lösung 1:500; Übergießen von Glasplatten; Baden in Silbernitratlösung 1:500; Belichten; Entwickeln mit alkalischem Glycinentwickler).

Es zeigte sich auch beim Entwickeln des kurzbelichteten Rhodamin-Bromsilbercollodions, ebenso wie beim directen photographischen Schwärzungsprocesse, ein grosses Empfindlichkeitsmaximum im Gelb nächst der Linie *D* (genauer bei circa $\lambda\ 576$), welches die Blauempfindlichkeit überwog, und auch hier trat analoger Verlauf der sichtbaren photographischen Schwärzung und Entstehung des unsichtbaren entwickelungsfähigen Lichtbildes auf. Das Bromsilbercollodion mit Rhodamin schwärzt sich bald, so dass ich die directe Schwärzungscurve ebensogut wie die Schwärzungscurve des entwickelten latenten Bildes ermitteln konnte.

Dabei ist zu bemerken, dass ein und dieselbe Probe Rhodamin *B* auch auf Andresen's Bromsilberpapier, sowie auf analog bereitetem Chlorsilberpapier (beide mit überschüssigem Silbernitrat präpariert), sowie auf Bromsilbergelatine-, wie Collodionplatten das Sensibilisierungsmaximum im Gelb annähernd an derselben Stelle aufwiesen, nämlich bei ungefähr $\lambda\ 580$ bis 576 ; bei anderen etwas bläulichsten Proben von Rhodamin *B* lag bei diesen Schichten das Maximum der Farbensensibilisierung im Sonnenspectrum bei $\lambda\ 589$ bis 587 , also etwas näher gegen Orange.

Dies erweitert die von mir (pag. 132 dieser Abhandlungen) aufgestellte Regel auch für die directen photographischen Schwärzungsvorgänge, so dass man sagen kann, die durch Eosin-farbstoffe bewirkten Sensibilisierungsmaxima liegen sowohl für photographische directe Schwärzung, als für Entwicklungsbilder beim Bromsilber und Chlorsilber¹⁾ annähernd an derselben Stelle, mitunter sind sie gegeneinander bis circa sechs Milliontelmillimeter von Lichtwellenlängen verschoben.

Für Bromsilbergelatine fand ich dasselbe Verhalten bei Cyanin (in starker Concentration), Formyl-violett, Cyclamin und Chinolinroth, während Alizarinblausulfid der Regel nicht zu folgen scheint.

Schattera's rothempfindliche Platten, welche schmutziggelb violettgrau gefärbt sind (indulin- oder nigrosinartiger Sensibilisator?) werden im Sonnenspectrum nicht grauschwarz, sondern ziemlich hell grünlich (Folge des Jodsilbergehaltes in der Bromsilbergelatine? oder der Art des Farbstoffes?), und zwar bald in den blauen und violetten Spectralbezirken, aber kaum merklich in den rothen Bezirken, für welche sie doch gute Entwicklungsbilder geben.

Diese abnormen Nuancen der Verfärbung der Schichte im Lichte scheinen ein Charakteristikon mancher Platten oder Sensibilisatorarten zu sein.

Für den Fall, dass im Spectrum überhaupt deutliche Schwärzung farbensensibilisierter Bromsilbergelatineplatten (was bei den meisten orthochromatischen Platten der Fall ist) auftritt, scheint nach meinen Versuchen die für viele Farbstoffe zutreffende Regel zu gelten: Die mit Farbstoffen sensibilisierten verschiedenen Bromsilber- oder Chlorsilberschichten verhalten sich gegen das Sonnenspectrum sowohl in Bezug auf den Entwicklungs-, als den directen Schwärzungsprocess analog; die Sensibilisierungszonen erleiden in beiden Fällen in annähernd derselben Region des Spectrums ihre Veränderung und weisen analoge Maximal- und Minimalwirkung auf. In gewissen Stadien der Belichtung, respective Entwicklung laufen beide Arten von Schwärzungscurven annähernd parallel.

Die Schwärzung mittelst Hervorrufers kann aber zu weit grösserer Intensität und Deckkraft gebracht werden als die directe photographische Schwärzung, dann kreuzen sich die beiderlei Schwärzungscurven

¹⁾ Vergl. meine Mittheilung über gelbempfindliche Chlorsilberpapiere («Wiener klinische Wochenschrift», Juli 1902; «Photographische Correspondenz», 1902, pag. 507).

mitunter; jedenfalls kommen sehr verschieden starke Anfangswirkungen zur Geltung. Die directe photographische Schwärzung braucht selbstverständlich viel stärkere Belichtung¹⁾.

Diese auffallende Analogie des Verhaltens orthochromatischer farbensenibilisierter Bromsilbergelatine gegenüber dem Spectrum sowohl beim Entstehen des latenten, entwickelten Lichtbildes, als beim directen photographischen Schwärzungsprocesse scheint charakteristisch für gewisse Arten von Farbstoffen zu sein.

¹⁾ Bei Erythrosinplatten ist eine 10.000 bis 20.000fach längere Belichtung zur Erzeugung eines sehr mässig gedunkelten Bildes erforderlich als zur Erzeugung eines latenten entwicklungsfähigen Bildes; letzteres ist überdies nach dem Entwickeln und Fixieren sehr kräftig, ersteres verschwindet beim Fixieren bis auf eine schwache Bildspur.

Photometrische Untersuchung der chemischen Helligkeit von brennendem Magnesium, Aluminium und Phosphor.

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 2. April 1903.)

I. Photometrie des Magnesiumlichtes.

Nicht selten wird brennendes Magnesiumband als Normallichtquelle bei photochemischen Versuchen benützt, seitdem Bunsen und Roscoe vor einem halben Jahrhundert angegeben hatten, «dass die Verbrennung von Magnesium ein einfaches und sicheres Mittel zu photometrischen Massbestimmungen darbietet»¹⁾. Magnesiumdraht über 10 *mm* Länge soll nach diesen Angaben constant sein, kürzere Drahtlängen gaben relativ geringere optische Helligkeit; jedoch erklärten Bunsen und Roscoe selbst, dass ihre optischen Helligkeitsbestimmungen nicht genau seien, weil die Farbentönung von Magnesium- und Kerzenlicht in dem von ihnen benützten Fettfleckphotometer stark verschieden sei. Nach Roscoe soll Magnesiumdraht, von welchem in einer Minute 0.12 *g* bei einer Länge von 0.987 *m* verbrennen, die Lichtintensität von 74 Stearinkerzen geben. Bunsen fand auch, dass Sauerstoff die Helligkeit des Magnesiumlichtes sehr steigert, nämlich auf 110 Kerzen²⁾.

Nach Troost entwickelt Magnesiumdraht von 97 *mm* Länge und 0.33 *mm* Dicke bei seiner Verbrennung soviel Licht (optische Helligkeit) als 64 Kerzen und die Intensität steigt auf 110, wenn die Verbrennung in Sauerstoff geschieht³⁾.

Ich selbst versuchte vor längerer Zeit⁴⁾ die chemische Wirksamkeit des Magnesiumlichtes für photographische Zwecke zu messen und erzielte mit dem damals zur Verfügung stehenden, für technische Zwecke genügend genauen Warnerke-Sensitometer pro 0.05 *g* Magnesium für Bromsilbergelatine die chemische Leuchtkraft von 11.400 Kerzen-Meter-Secunden (bezogen auf Hefnerkerzen oder H. M. K.). Später fand ich, dass die bräunlich gefärbten Scalen des Warnerke-Sensitometers die Lichtqualität

¹⁾ Bunsen und Roscoe: «Pogg. Annal. der Phys.», CI. Bd., pag. 235; Ostwald's «Classiker der exacten Wissenschaften», Nr. 38.

²⁾ «Annal. Chemie und Pharm.», 1852, LXXXII. Bd., pag. 144.

³⁾ «Pogg. Annal. Phys. und Chem.», 1865, CCI. Bd., pag. 644.

⁴⁾ Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie»; 2. Aufl., I. Bd., Abth. 1, pag. 457.

beeinflussen und begründete die Forderung, bei sensitometrischen Versuchen das zu untersuchende Licht frei einfallen zu lassen¹⁾.

Für technisch-photographische Zwecke fallen diese Differenzen allerdings nicht stark ins Gewicht, wenn man unter sonst gleichen Verhältnissen arbeitet.

Die Eignung des Magnesiumlichtes als Lichteinheit für genaue photometrische Versuche ist aber noch nicht festgestellt und es ist hiefür, wie ich zeigen werde, nicht ohneweiters zu verwenden.

II. Bestimmung der optischen Helligkeit des an der Luft brennenden Magnesiumbandes.

Ein kurzes Stück brennendes Magnesiumband gab bei meinen Versuchen (in Übereinstimmung mit Bunsen) geringere optische Helligkeit als ein langes Stück Band. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass während des Brennens das Magnesiumband sinkt, so dass ein immer länger werdendes brennendes Stück nach abwärts hängt. Man muss es in einer Magnesiumlampe mit Uhrwerk abbrennen und auch bei Anwendung einer solchen erscheint die entwickelte Helligkeit unverhältnismässig grösser, wenn ein lang herabhängendes Stück Magnesium auf einmal brennt, weil offenbar hierbei die Flammentemperatur steigt.

Bei meinem Versuche benützte ich eine präcis construierte optische Bank von Krüss, mit einzuschaltenden grünen und rothen Gläsern im Sinne von Weber's Angaben²⁾ versehen. So konnte ich aus der Relation der Helligkeit für Grün und Roth die optische Helligkeit des brennenden Magnesiums mit grösserer Genauigkeit als Bunsen oder Troost bestimmen.

Bei meinen Versuchen gab Magnesiumband, von welchem 7.4 mg pro Secunde (in der Lampe mit Uhrwerk) verbrennen, die optische Helligkeit $= 135$ Hefnerkerzen³⁾. In engen Grenzen nimmt die optische Helligkeit proportional der pro Secunde verbrannten Magnesiummenge zu oder ab.

III. Bestimmung der chemischen Helligkeit des brennenden Magnesiums.

Bei meinen Versuchen über die chemische Helligkeit brennenden Magnesiumbandes klemmte ich das letztere horizontal, mit der schmalen Seite nach oben, ein und entzündete es mittelst eines Bunsenbrenners, dessen aufgesetzter Schornstein die Flamme bis nahe zur Spitze abblendete.

Die Art des Entzündens ist für den photometrischen Effect der Gesamtmasse Magnesium nicht gleichgiltig⁴⁾. Das in die Flamme gehaltene Stück Magnesium brennt langsam an; hält man es zu weit hinein, so schmilzt es und verascht ohne hell aufzubrennen und diese Parthie gibt dann weniger Licht. Mitunter bildet das Verbrennungsproduct MgO eine Art Röhre, welche den Austritt des Lichtes hemmt, und so sind mehrere Quellen zur Unregelmässigkeit der Lichtemission gegeben und zwar ist dies umso störender, je kürzer das Magnesiumband ist.

a) Frei einstrahlendes Magnesiumlicht auf Bromsilbergelatine.

Es wurde ein Stückchen Magnesiumband⁵⁾ vom Gewichte 2.6 mg in der Distanz von 44.5 m vor einer Bromsilbergelatineplatte abgebrannt und der Effect einer Hefner'schen Amylflamme im Abstände

¹⁾ Vergl. pag. 48 dieser Abhandlungen.

²⁾ L. Weber's Photometer von Franz Schmidl und Haensch in Berlin.

³⁾ Amylacetat-Lampe von Hefner; geprüft von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg.

⁴⁾ Englisch hängte Magnesiumbandstücke an den Enden eines Drahtsternes auf, so dass bei der Drehung des Sternes die Enden in die Spitze der Bunsenflamme kamen. Trotzdem beobachtete er zuweilen Schwankungen über 5% Lichtstärke vom Mittelwerte (Englisch: «Schwärzungsgesetz der Bromsilbergelatine», 1901).

⁵⁾ 1 cm des von mir benutzten Magnesiumbandes wog durchschnittlich 0.0065 g .

von 12 *m* während stufenweise steigender Belichtung von $\frac{1}{2}$ bis 3 Minuten verglichen. Entwickler: Eisenoxalat. Die Schwärzung wurde gemessen und für Bromsilber gefunden: Chemische Helligkeit pro 1 *mg* Magnesium = 435 Hefner-Meter-Secunden (H. M. S.).

b) Frei einstrahlendes Magnesiumlicht auf Chlorsilbergelatine.

Wurde unter analogen Verhältnissen geprüft. Verbrannt wurden 13 bis 16 *mg* Magnesium im Abstände von 3 bis 5 *m*: Chemische Helligkeit pro 1 *mg* Mg = 872 H. M. S.

c) Relative Actinität des Magnesiumlichtes für Bromsilber und Chlorsilber.

Setzt man die optische Helligkeit des Magnesiumlichtes = 135 Hefnerkerzen, wenn 7.4 *mg* Mg pro Secunde verbrennen, so würde dieses Quantum Magnesium für Bromsilber die chemische Wirkung $435 \times 7.4 = 3219$ H. M. S., für Chlorsilbergelatine = $872 \times 7.4 = 6453$ H. M. S. äussern.

Daraus ergibt sich die relative Actinität¹⁾ des Magnesiumlichtes (Magnesium an der Luft brennend) für Bromsilbergelatine = 23.8, für Chlorsilbergelatine = 47.8.

d) Chemische Wirkung von Magnesiumlicht (an der Luft), welches durch farblose Gläser fällt, auf Bromsilbergelatine.

Ich benützte ein Röhrenphotometer eigener Construction²⁾, dessen Bohrlöcher nicht in arithmetischer Progression zunehmen, wie bei H. W. Vogel's Röhrenphotometer, sondern in Helligkeitsabstufungen nach einer geometrischen Progression, welche genau den Scheinergraden entspricht, das ist 1 : 1.27.

Bei meinem Röhrenphotometer wird die geringste Helligkeit durch ein Bohrloch von 0.5 *mm* Durchmesser am Ende einer 10 *cm* langen Röhre erzeugt (Nr. 20 meines Photometers), während die hellste Stelle (Nr. 1) 25 Löcher à 1 *mm* aufwies. Die Helligkeitsgrenzen lagen also zwischen 1 und 100. Das einfallende Licht muss diffus gemacht werden, damit es die am anderen Ende der Röhren angebrachten photographischen Platten gleichmässig schwärzt.

Man kann nach Vogel's Vorgang das Licht durch Reflexion von weissem Papier diffus machen und benöthigt dann mit meinem Röhrenphotometer bei einem Abstände desselben vom weissen Zeichenpapier von circa 1 *m*, in der Nähe eines Zimmerfensters, einige Secunden Belichtungszeit; für meine Versuche schaltete ich sechs mattierte, farblose Spiegelglasscheiben ein; sie dämpften das Ultraviolett bei $\lambda < 3800$ und absorbierten bei $\lambda < 3300$ völlig, wodurch der chemische Effect des Magnesiumlichtes im Vergleiche zur Amyllampe stärker geschwächt wurde. Immerhin entsprechen diese Verhältnisse gut den in der angewandten Photographie vorhandenen Verhältnissen (Lichtabsorption in Objectiven etc.); allzuviel Lichtwirkung geht nicht verloren, weil eben das Licht des brennenden Magnesiumoxyds nicht allzuweit ins Ultraviolett reicht³⁾, sondern schon bei $\lambda < 3600$ bis 3400 keine ausgiebige photographische Wirkung äussert.

Bei den folgenden Versuchen zeigen kleine, nur 1 *cm* lange Stückchen von Magnesiumband in ungünstigen Fällen Schwankungen der chemischen Helligkeit bis $\pm 20\%$. Bei längeren Stücken sind die Schwankungen geringer (circa 10%) und können durch ganz präzise, gleichartige Weise des Abbrennens weiter herabgesetzt werden⁴⁾; aber auch in günstigen Fällen beobachtete ich Helligkeitsschwankungen von $\pm 7\%$.

¹⁾ Das ist das Verhältniss ihrer photographischen Helligkeit, dividirt durch das Verhältniss ihrer optischen Helligkeit. Vergl. pag. 48 dieser Abhandlungen.

²⁾ Auf Scheiner's Photometer bezog ich mein System der Sensitometrie und führte dies auch consequent bei diesen Untersuchungen weiter.

³⁾ Vergl. pag. 410, I Theil dieser Abhandlungen.

⁴⁾ Die Ursache, warum längere Magnesiumbänder constantere Helligkeit liefern als ganz kurze Stückchen, mag darin liegen, dass die Störung (Dämpfung) der Lichtemission sich namentlich in der ersten Phase des Entzündens und dann wieder beim

Chemische Leuchtkraft des an der Luft brennenden Magnesiumlichtes nach dem Durchgange durch farbloses Glas. (Bezogen auf Bromsilbergelatine und verglichen mit Amylacetatlicht.)

Gewicht des verbrannten Magnesiums	Länge des Magnesiumbandes	je 1 mg Magnesium hat die Wirkung in H. M. S.
0.005 bis 0.007 g	1 cm	270 H. M. S.
0.030	5	285
0.065	10	325

Wie man aus meiner Tabelle sieht, liefern kleine Stückchen Magnesiumband relativ weniger Licht als grössere Stücke¹⁾. Bei Bändern von circa 20 cm Länge beobachtete ich in mehreren Fällen die chemische Helligkeit $J =$ über 400 H. M. S. pro 1 mg Magnesium.

Man darf also nach diesen Ergebnissen niemals das Licht von 10 einzelnen Stückchen Magnesiumband von 1 cm gleichsetzen dem Lichteffecte von 10 cm auf einmal verbrannten Magnesiumbandes.

e) Magnesiumlicht (an der Luft brennend) auf orthochromatische Platten.

Bei einer anderen Versuchsreihe verglich ich die Wirkung von 46 bis 104 mg Magnesiumband im Abstände von 1 bis 7 m mit der Wirkung einer Amylacetatlampe im Abstände von 1 m und einer Wirkungsdauer von 5 bis 10 Minuten (Röhrenphotometer mit sechs Mattgläsern) bei orthochromatischen Platten.

Es ergab sich, dass 1 mg Magnesium auf Erythrosinplatten (Bromsilbergelatine + Erythrosin) durchschnittlich den Effect = 192 H. M. S. ausübt; es wirkt also für gelbgrünempfindliche orthochromatische Platten das Magnesiumlicht nicht um so viel kräftiger als Amyllicht, wie dies bei gewöhnlichen (nur für Blauviolett und Ultraviolett empfindlichen) photographischen Platten der Fall ist.

Dementsprechend ändert sich auch die relative Actinität des Magnesiumlichtes und wird wesentlich kleiner als für gewöhnliche Bromsilberplatten.

f) Magnesium als Normallichtquelle zur Photometrie und Sensitometrie photographischer Platten.

Die im Spectrum des brennenden Magnesiums auftretenden kräftigen Magnesiumoxydbanden λ 5007 bis λ 4900 im Vereine mit dem relativ schwächeren grünen Magnesiumtriplet bei λ 5183 und 5167 zerreißen die Continuität des vom weissglühenden, pulverigen Magnesiumoxyd ausgestrahlten continuierlichen, sichtbaren Spectrums beträchtlich. Die genannten grünen Lichtstrahlen drängen sich so sehr hervor, dass sie bei photometrischen (sensitometrisch-photographischen) Messungen die grüne Spectralzone im Vergleiche zur blauvioletten viel heller erscheinen lassen als im diffusen Tageslichte²⁾.

In dieser Hinsicht untersuchte ich die relative Helligkeit des von weissem Papier reflectierten Tages- und Magnesiumlichtes unter Anwendung von orthochromatischen (für Gelbgrün mittelst Erythrosin sensibilisierten) Platten unter Vorschaltung von spectralanalytisch genau charakterisierten blauen und gelben Lichtfiltern³⁾ und fand die Platten gegen Magnesiumlicht doppelt so empfindlich im Gelbgrün als

Abbrennen des letzten Restes von Magnesiumband äussert. Nimmt man eine progressive Belichtung durch Abbrennen von mehreren Stückchen Magnesiumband à 1 cm Länge vor, so kann man sich durch genaue Schwärzungsmessungen der belichteten photographischen Platten überzeugen, dass der Belichtungseffect variabel ist und mitunter zufällig den Anschein einer «Periodicität» annimmt; die Unterschätzung oder Vernachlässigung dieses Phänomens kann zu Selbsttäuschungen führen.

¹⁾ Auch Englisch fand dasselbe und gab an, dass nur für kurze, nicht aber für längere Stücke von Magnesiumband die chemische Lichtstärke proportional der Länge ist, ohne dass er die entwickelte Lichtmenge photometrisch genauer bestimmt hätte (a. a. O.).

²⁾ Vergl. pag. 410, I Theil dieser Abhandlungen.

³⁾ Kupferoxydammoniak und Kaliummonochromat entsprechend meinem «System der Sensitometrie photographischer Platten».

bei Tageslicht, wenn die beiden Lichtarten auf dieselbe Helligkeit (photographische Wirksamkeit) im Blauviolett gebracht waren.

Bestimmt man also actinometrisch die relative Grün- und Blauempfindlichkeit einer photographischen Schichte bei Magnesiumlicht, so gelten diese Zahlen nicht für diffuses Tageslicht. Es macht somit Schwierigkeiten, brennendes Magnesium als Normallichtquelle für photometrisch- oder sensitometrisch-photographische Zwecke in Übereinstimmung mit dem Verhalten gegen Tageslicht zu bringen, sobald man sich nicht auf lediglich blauviolett empfindliche photographische Schichten beschränkt, sondern orthochromatische Platten oder dergleichen verwendet, bei welchen auch ihre Grünempfindlichkeit in Betracht kommt.

Amyl- oder Benzinlicht, welches ein kontinuierliches Spectrum aufweist, ist bei photometrischen Zwecken leichter mit dem Tageslichte in bestimmte Relation zu bringen als das durch hell aufleuchtende einzelne Banden zerrissene Spectrum des brennenden Magnesiums, welches letztere sich zufolge dieser Eigenschaft noch ungünstiger stellt als das gleichfalls nicht streng kontinuierliche Licht des gewöhnlichen elektrischen Kohlen-Flammenbogens¹⁾.

Nach dieser Sachlage erscheint mir das von H. W. Vogel seinerzeit vorgeschlagene System der absoluten Sensitometrie photographischer Platten mittelst eines Röhrenphotometers «unter Anwendung einer mit Magnesiumlicht erhellten weissen Papierfläche als Normallichtquelle»²⁾ nicht empfehlenswert. Es ist auch nicht empfehlenswert für relative Sensitometrie von Platten stark verschiedener Farbenempfindlichkeit, wegen der erwähnten spectralen Zusammensetzung des Magnesiumlichtes, abgesehen davon, dass brennendes Magnesium sich durchaus nicht dem Ideale einer constanten Normallichtquelle nähert.

g) Magnesium, in Sauerstoff verbrennend,

gibt wesentlich mehr Licht als an der Luft, wie bereits Bunsen (s. vorher), Troost (s. vorher), Abney³⁾ u. A. angegeben und was zur Verwendung solchen Lichtes zu photographischen Aufnahmen führte⁴⁾.

Da genauere actinometrische Versuche fehlen, so verbrannte ich Magnesiumband in mit Sauerstoff gefüllten Literkolben (Zündung durch Durchleiten eines elektrischen Starkstromes) und bestimmte die Wirkung parallel mit analog angeordneter Verbrennung von Magnesium in einem mit Luft gefüllten Kolben. Die Dämpfung durch Rauch und Glas war also in beiden Fällen analog. 1 mg Magnesiumband an der Luft ergab unter diesen für die Lichtemission ziemlich ungünstigen Verhältnissen für Bromsilber die Wirkung = 266 H. M. S., dagegen 1 mg Magnesium, in Sauerstoff verbrennend = 769 H. M. S. Es wird also im Sauerstoffkolben die Wirkung des brennenden Magnesiums auf Bromsilber ungefähr verdreifacht, wobei Glasabsorption mitspielt.

h) Magnesiumpulver, durch eine Gasflamme geblasen (Magnesium-Pustlicht).

Bläst man Magnesiumpulver durch eine Bunsen-Gasflamme (0.02 bis 0.05 g Magnesium), so entwickelte 1 mg verbranntes Magnesiumpulver je nach der Art des Durchblasens und Abbrennens für Bromsilber, beim Durchgange durch farblose Gläser (analog der Versuchsreihe d), die chemische Wirksamkeit = 294, 472 und 389 H. M. S., also im Mittel 385 H. M. S.

¹⁾ Das Bremerlicht mit dem stark ausgebildeten Calciumbogen zeigt aber noch mehr Discontinuität als das Magnesiumlicht.

²⁾ Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., I. Bd., 2. Hälfte, pag. 413.

³⁾ Abney: «Instruction in Photography», London 1892, pag. 266. — Nach Abney ist der Effect von einem englischen Grain Magnesiumband, in Sauerstoff verbrannt, photographisch äquivalent 6 bis 12 Grain Magnesium, an der Luft verbrennend.

⁴⁾ M. Kiesling: «Photographische Mitteilungen», XXXV. Bd., pag. 137; XXXVI. Bd., pag. 392). Über andere Versuche vergl. Eder's Jahrbücher für Photographie; ferner Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., I. Bd., I. Abth., pag. 501 und 502.

Es entwickelt also Pustlicht bei derselben Menge verbrannten Magnesiums durchschnittlich etwas mehr wirksames Licht als an der Luft verbrennendes Magnesiumband. Für die photographische Praxis ist dies aber von geringer Bedeutung.

i) Magnesium, gemischt mit sauerstoffhaltigen Substanzen (Magnesiumblitzpulver).

Bekanntlich brennt Magnesium in Gemischen mit sauerstoffreichen Substanzen (Chloraten, Nitraten, Permanganaten etc.) leicht unter heller Lichtentwicklung ab (Blitzpulver).

Ganz kleine Quantitäten solcher Blitzpulver brennen ungleichmässig ab. Verwendet man aber 1 bis 2 g, besser 3 bis 4 g Magnesiumpulver (mit entsprechendem Zusatz von Sauerstoff abgebenden Substanzen), so erzielt man bessere Resultate und die entwickelte Lichtmenge ist einigermaßen constant.

Für photographisch praktische Zwecke nimmt man an, dass die entwickelte Lichtmenge hauptsächlich von der Menge des verbrannten Magnesiummetalls abhängt.

Die photometrische Bestimmung zeigt aber, dass die relative Actinität für verschiedene photographische Präparate von der Beschaffenheit der beigemengten sauerstoffreichen Salze abhängt und vom Emissionsspectrum dieser Metallsalze beeinflusst wird.

So zum Beispiel gibt Magnesium gemischt mit gleichen Theilen Kalisalpeter für Bromsilber nur drei Viertel jener photographischen Wirkung als ebensoviel Magnesium in Gemischen mit Hypermanganat¹⁾.

Müller's Magnesiumblitzpulver mit Chlorat + Perchlorat²⁾ ist ebenso wirksam wie das mit Permanganat. Bei meinen Versuchen gaben 2 g Magnesiumpulver in beiden letztgenannten Gemischen den Effect von 400.000 H. M. S. oder pro 1 mg Magnesium den Lichteffect von 200 H. M. S., das ist also weniger als in Form von «Pustlicht» und noch weniger als Magnesium, in Sauerstoff verbrennend.

Es gibt also das Pustlicht bei relativ weniger Rauch mehr Lichteffect als die erwähnten Magnesiumblitzpulver. Immerhin geben diese Explosivpulver keine schlechtere Constanz der Helligkeit als Magnesiumband, wobei die explosionsartigen, stark zerstreuend abbrennenden Blitzpulver sich günstiger verhalten als langsam in der Masse verglimmende.

IV. Chemische Helligkeit von verbrennendem Aluminium.

Blattaluminium, durch den elektrischen Strom glühend gemacht, brennt an der Luft ziemlich schlecht, mit mässiger Lichtentwicklung; in Sauerstoff aber mit grosser Lichtintensität und blitzschnell, fast gleich einer Verpuffung.

Die grosse Lichtemission des in Sauerstoff brennenden Aluminiums beobachteten vor vielen Jahren zuerst Wöhler³⁾, dann Gorup Besanez⁴⁾; Martin Kiesling⁵⁾ verwendete das in Sauerstoff verbrennende Blattaluminium zu photographischen Aufnahmen.

Bei meinen Messungen gab mir 1 mg Blattaluminium beim Verbrennen an der Luft den Effect (für Bromsilber) von nur 14 H. M. K. (!)

Dagegen liefert 1 mg Aluminium⁶⁾ in Sauerstoff⁷⁾ beim Verbrennen die chemische Helligkeit = 715 bis 824 H. M. S. für gewöhnliche Bromsilbergelatine.

¹⁾ 4 Theile Magnesiumpulver, gemischt mit 3 Theilen gepulvertem trockenen Kaliumpermanganat.

²⁾ 30 Theile Kaliumperchlorat, 30 Theile Kaliumchlorat, 40 Theile Magnesiumpulver (s. Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., I. Bd., Abth. I, pag. 515).

³⁾ «Pogg. Ann.», XI. Bd., pag. 146.

⁴⁾ «Ann. Chem. Pharm.», 1867, CXLII. Bd., pag. 376.

⁵⁾ «Photographische Mittheilungen», XXXVII. Bd., pag. 102.

⁶⁾ Es wurden mehrere Blätter Aluminium im Gewichte von 0.03 bis 0.06 g verbrannt und der Effect von je 1 mg daraus berechnet.

⁷⁾ Glasflasche, Photometer mit 6 Glasscheiben.

Bei Versuchen mit orthochromatischen Platten (Erythrosin-Bromsilbergelatine) zeigte das Aluminiumlicht nicht diese grosse Überlegenheit über Amyllicht, sondern 1 *mg* Aluminium entsprach nur 368 H. M. S.

Aluminiumpulver, zu gleichen Theilen mit Kaliumperchlorat gemischt, gibt ein gutes Blitzpulver; 0.2 bis 0.4 *g* davon brennen gut ab und dann entwickelt sich pro 1 *mg* Aluminium Licht von der Wirksamkeit = 232 H. M. S. (für Bromsilbergelatine).

V. Chemische Helligkeit des Lichtes von brennendem Phosphor.

Werden 0.3 *g* Phosphor in einem sehr geräumigen, dünnwandigen Becherglase in Sauerstoff verbrannt¹⁾, so entwickelt sich blendend weisses Licht und zwar ist die chemische Lichtintensität für Bromsilber pro 1 *mg* Phosphor = 84.5 H. M. S., welche Zahl eine Minimalzahl ist, weil im Becherglase viel Rauch geblieben war.

Unter ganz analogen Umständen liefert der an der Luft verbrennende Phosphor pro 1 *mg* nur die chemische Helligkeit von 2.8 H. M. S.

Phosphorlicht hat also im Vergleiche mit dem Magnesium- und Aluminiumlichte als Lichtquelle für chemisch wirksame Strahlen keine Bedeutung.

¹⁾ Entzündung durch Erwärmung von aussen.

Über die sensitometrische Prüfung gewöhnlicher und orthochromatischer Platten¹⁾.

Von

J. M. Eder.

(Photographische Correspondenz, 1903, pag. 426.)

Die technisch leicht durchführbare Empfindlichkeitsmessung photographischer Platten und die Charakterisierung ihrer Farbenempfindlichkeit ist für die angewandte Photographie wichtig und gehört zu den häufig vorkommenden Arbeiten der Versuchsanstalten. Derartige Messungen lassen sich, selbst wenn man von der eigentlichen Spectrophotometrie absieht²⁾, mit einer befriedigenden Genauigkeit und mit einfachen Hilfsmitteln durchführen. Der folgende Arbeitsvorgang ist das vorläufige Ergebnis einer Reihe von Versuchen, welche ich an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien anstellte.

I. Die Bestimmung des Schwellenwertes mittelst Scheiner's Sensitometer

geschieht mit dem grossen Modell dieses Sensitometers, angefertigt bei Mechaniker Toepfer in Potsdam³⁾.

Man belichtet für technische Proben mit einer Scheiner'schen Benzinlampe im Abstände von 1 m während einer Minute; für genaue Arbeiten zur absoluten Sensitometrie ermittelt man normale Scheinergrade dadurch, dass man eine frei brennende Hefner'sche Amylacetatlampe im Abstände von 3.637 m (das ist die Distanz der Dochtachse von der sensiblen Plattenschichte) aufstellt und eine Minute belichtet. Man kann dann auch die chemische Leuchtkraft der jeweilig verwendeten Benzinsorte⁴⁾ auf Amyllicht reduciren⁵⁾.

Die Entwicklung geschieht mit einem «langsam» sowie mit einem «rapid» arbeitenden Entwickler, zum Beispiel:

¹⁾ Vortrag, gehalten am V. Internationalen Congress für angewandte Chemie, Section IX (Photochemie) zu Berlin 1903.

²⁾ Vergl. pag. 48 dieser Abhandlungen.

³⁾ Dieser mein Vorschlag wurde vom III. Congress für angewandte Chemie, 1898 (Wien), acceptiert; vergl. pag. 32 dieser Abhandlungen. Die Einrichtung des Scheiner'schen Sensitometers s. pag. 50 dieser Abhandlungen; «Photographische Correspondenz», 1898, pag. 471; «Ausführliches Handbuch der Photographie», III. Bd., 5. Aufl., 1903.

⁴⁾ Über den Einfluss derselben s. pag. 111 dieser Abhandlungen.

⁵⁾ Vergl. pag. 111 dieser Abhandlungen; ferner Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», III. Bd., 5. Aufl., pag. 211.

- a) mit Pyrogallol-Soda (ohne Bromzusatz) während 5, respective 10 Minuten;
- b) mit Metol-Soda, ebensolange.

Auf diese Weise findet man den Schwellenwert unter den für Platten günstigsten Umständen für einen langsamen und einen rapiden Entwickler.

Fixierung: saures Fixierbad.

Als der Schwellenwert (die «Empfindlichkeit») der Platte gilt die letzte, eben noch sichtbare Bildspur.

Vergleicht man die Sensitometerscalen zweier Plattensorten durch Übereinanderlegen der Streifen, so ist bei gleichem Schwellenwerte jene Plattensorte praktisch die empfindlichere, welche die schwachen Nummern besser gedeckt und besser von einander getrennt zeigt; diejenige ist die weichere, welche die intensivsten Sensitometernummern noch besser getrennt (einigermassen transparent) aufweist. Standards für weniger empfindliche und kräftig arbeitende, sowie für rapide und zart arbeitende Platten lassen sich unschwer im Handel finden¹⁾.

a) Gewöhnliche Trockenplatten des Handels sollen die mittlere Empfindlichkeit von 10° Scheiner besitzen, Rapidplatten von 13 bis 14° Scheiner; Extrarapidplatten von 16 bis 17° Scheiner und darüber finden sich heute bei guter Gradation und befriedigender Klarheit²⁾ nicht selten im Handel.

b) Orthochromatische (oder panchromatische) Trockenplatten zeigen bei der Sensitometerprobe mit Benzinlicht (Abstand 1 *m*) eine hohe Empfindlichkeit gegen das gelbliche Kerzenlicht, viel höher als ihrer relativen Empfindlichkeit bei Tageslicht entspricht³⁾. Trotzdem gibt die Probe im Scheiner'schen Sensitometer gewisse Anhaltspunkte: Eine orthochromatische Platte von 10 bis 11° Scheiner Benzinlicht oder Amyllicht⁴⁾ weist nach meinen Versuchen eine praktisch schlechte Tageslicht-Empfindlichkeit auf (kann nicht gut für Momentaufnahmen im Freien benützt werden); orthochromatische Platten von mittlerer Gesamtempfindlichkeit zeigen 14° Scheiner; rapide orthochromatische Platten des Handels sollen 17 bis 19° Scheiner haben.

II. Messung der Gesamtempfindlichkeit orthochromatischer Platten bei Tageslicht.

Man zieht zur Vergleichung eine gewöhnliche schleierlose Bromsilbergelatine-Trockenplatte heran, deren Empfindlichkeit im Scheiner-Sensitometer genau bekannt ist, zum Beispiel eine Schleussner-Trockenplatte, welche durchschnittlich 11 bis 12° Scheiner zeigt. Mit dieser vergleicht man bei Tageslicht die Empfindlichkeit der orthochromatischen Platte und gibt dann an: «Die orthochromatische Platte braucht bei Tageslicht dieselbe Expositionszeit wie eine gewöhnliche Bromsilbergelatineplatte von x° Scheiner».

Für derartige Versuche benütze ich ein Röhrenphotometer eigener Construction⁵⁾, dessen Bohrlöcher nicht in arithmetischer Progression zunehmen, wie bei H. W. Vogel's Röhrenphotometer, sondern in Helligkeitsabstufungen nach einer geometrischen Progression, welche genau den Scheinergraden entspricht. Bei meinem Röhrenphotometer wird die geringste Helligkeit durch ein Bohrloch von 0.5 *mm* Durchmesser am Ende einer 10 *cm* langen Röhre erzeugt (Nr. 20 meines Photometers), während die hellste Stelle (Nr. 1) 25 Löcher à 1 *mm* aufweist.

¹⁾ Dies wurde durch einige Proben des Vortragenden demonstriert.

²⁾ Über die Bestimmung des sogenannten «Schleiers» bei Trockenplatten s. Eder: «Photographische Correspondenz», 1899, pag. 529 und 713; ferner Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», III. Bd., 5. Aufl., pag. 234.

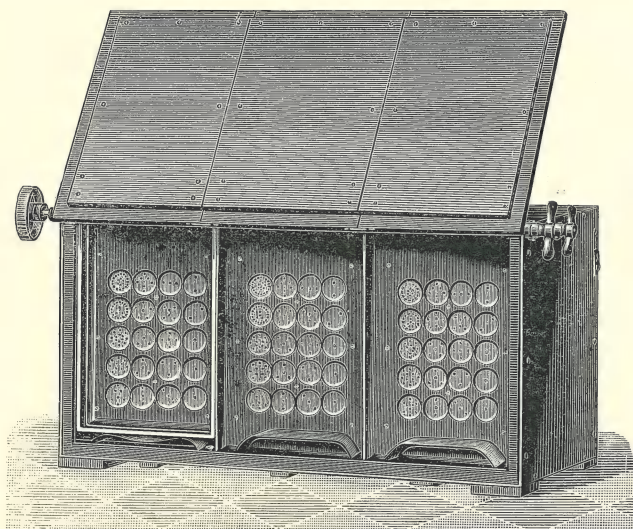
³⁾ Vergl. Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», III. Bd., 5. Aufl., pag. 633.

⁴⁾ Beide sind in ihrer Farbentönung nicht ganz identisch.

⁵⁾ Auf Scheiner's Sensitometer bezog ich mein System der Sensitometrie und führte dies auch consequent bei diesen Untersuchungen weiter.

Die Helligkeitsgrenzen liegen also zwischen 1 und 100. Das einfallende Licht muss diffus gemacht werden, damit es die am anderen Ende der Röhren angebrachten photographischen Platten gleichmässig schwärzt. Man kann das Licht durch Reflexion von weissem Papier zerstreuen und benöthigt dann

Fig. 16.



mit meinem Röhrenphotometer, bei einem Abstände desselben vom weissen Zeichenpapier von circa 1 m, in der Nähe eines Zimmerfensters, einige Secunden Belichtungszeit; eventuell kann man auch sechs übereinandergelegte mattierte, farblose Gläser vor die Öffnung des Photometers bringen und das Licht auf diese Weise diffus machen. Fig. 16 zeigt die Vorderansicht meines Röhrenphotometers, welches dreitheilig ist und in welches Glaswannen (Flüssigkeitsfilter von 1 cm Schichtdicke u. s. w.) eingeschoben werden können; diese letztere Anordnung ist für Zwecke des Dreifarbendruckes, sowie zur Prüfung des Effectes von Lichtfiltern von Wert. Durch eine einfache Vorrichtung kann man jeden Photometertheil einzeln oder alle drei gleichzeitig belichten.

Vergleicht man nicht nur die Schwellenwerte der geprüften Platten, sondern auch die Deckkraft der Mitteltöne, so kann man die praktische Empfindlichkeit (Belichtungszeit) der zu prüfenden orthochromatischen Platten bei Tageslichtaufnahmen mit grosser Sicherheit bestimmen. Ähnliches gilt für Proben, welche auf Dreifarbenphotographie Bezug haben.

III. Untersuchung der orthochromatischen Platte auf Blauviolett-Empfindlichkeit¹⁾ einerseits, andererseits auf Farbensensibilisierung für die optisch hellen Strahlen: Roth-Gelb-Grün.

Für die Charakteristik der Platte ist es nun vor allem von Wert, zu wissen:

- a) welchen Antheil an der gesammten Lichtempfindlichkeit die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers gegen Blauviolett hat,
- b) wieviel insgesamt der Effect der Sensibilisierung für Roth-Gelb-Grün ist.

Zu diesem Zwecke schneide ich das Spectrum durch blaue helle Lichtfilter ungefähr bei $\lambda =$ circa 490 (also nächst der Fraunhofer'schen Linie *F*) in zwei Theile²⁾. Das Blaufilter besteht aus einer Lösung von 25 g kristall. Kupfervitriol, Ammoniak und Wasser zum Gesamtvolumen von 1000 cm³ gelöst; es lässt wesentlich nur Strahlen durch, welche der Eigenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine bei normalen Belichtungen entsprechen. Das Gelbfilter besteht aus einer Lösung von 40 g Kaliummonochromat zum Volumen von 1000 cm³ gelöst; es scheidet die blauvioletten Strahlen ab und lässt nur solche Strahlen durch, welche die Farbensensibilisierung umschliessen.

¹⁾ Wir wollen zunächst hierin auch die Ultraviolett-Empfindlichkeit mit einschliessen.

²⁾ Diese Theilung des Spectrums in zwei Theile ist nur eine annähernde und keine ganz genaue, weil die Absorptionsbänder des Blau- und Gelbfilters nicht scharf aneinandergrenzen, sondern allmählich ineinandergreifen. Es bleibt bei kurzen Belichtungen eine kleine Lücke zwischen beiden; bei mittlerer stossen sie knapp nebeneinander, bei Überbelichtung aber greifen sie übereinander; dies bringt gewisse Unregelmässigkeiten mit sich (s. nachher).

A. Prüfung hinter Blau- und Gelbfiltern bei Benzin- oder Amyllicht.

Die im Vorhergehenden erwähnten blauen und gelben Lichtfilter werden in 1 *cm* dicker Schicht vor die Benzinlampe eines Scheiner-Sensitometers bei $\frac{1}{3}$ *m* Abstand (oder Amyllampe bei entsprechender Distanz) gestellt; die Platte wird 1 Minute lang im Scheiner-Sensitometer belichtet, und zwar:

- a) bei einer Probe hinter der blauen ammoniakalischen Kupferlösung, dann
- b) eine zweite Probe hinter gelber Lösung von Kaliummonochromat und
- c) eine dritte Probe hinter einer mit reinem Wasser gefüllten Wanne.

Alle drei Streifen werden gleichzeitig (zum Beispiel mit Pyrogallol-Soda ohne Bromzusatz 7 Minuten lang) entwickelt und fixiert.

Man vergleicht die drei Streifen dann durch Übereinanderlegen mit besonderer Berücksichtigung der Mitteltöne und ermittelt hiermit die relative Empfindlichkeit.

		Nummer der Dichte	Relative Empfindlichkeit
a) hinter Blaufilter	zum Beispiel	2° Scheiner	14
b) „ Gelbfilter	„ „	9° „	78
c) „ Wasserfilter	„ „	10° „	100

das heisst, vom Benzinlichte wirken der optisch helle Antheil bis Blau mit dem Effecte 78 % von der Gesamtwirkung, und die blauvioletten Strahlen mit 14 %; der Rest ist Verlust bei der Analyse, welcher auf Rechnung der unvollkommenen Theilung des Spectrums zu setzen ist. Spielt die zwischen beiden Lichtfiltern bestehende lückenartige Stelle des Spectrums bei der Farbenempfindlichkeit der Platten, respective bei dem Zustandekommen des photographischen Bildes eine grosse Rolle, so kann der Verlust bei der Analyse noch mehr (vielleicht 30 % von der Gesamtwirkung) betragen. Die Grösse dieses Fehlbetrages ist für die Charakteristik orthochromatischer Platten von Wert und liegt in der Methode.

Alle diese Empfindlichkeitsrelationen $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}}$ (für Benzinlicht) schwanken mit der Gradation der Platten; zum Beispiel gibt bei Lumière's orthochromatischen Platten die Ablesung und Vergleichung an den letzten schwachen Nummern die Empfindlichkeitsrelation $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}} = \frac{1}{0.88}$; liest man aber die Mitteltöne ab (Mitte zwischen Schwellenwert und dichten Nummern), so resultiert $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}} = \frac{1}{1.1}$. Die Ursache ist ungleiche Gradation der Platten, wobei die Schwärzungscurven sich schneiden und dann wieder stark auseinandergehen.

Solche Platten sind für manche photographische Zwecke (zum Beispiel für Dreifarbendruck), weniger geeignet, als ganz regelmässig mit paralleler Gradation sich schwärzende. Es gibt aber heute viele orthochromatische Platten, deren Gradation praktisch genügend gleichartig verläuft. Starke Divergenz der Schwärzungscurven im Gelb und Blau ist als Charakteristikon der orthochromatischen Platten anzugeben. Die Relation der Blaugelb-Empfindlichkeit gegen Benzinlicht ist nicht ohne weiteres für die Bestimmung der Belichtungszeiten, respective relativen Farbenempfindlichkeit bei Tageslicht zu gebrauchen. Wohl aber bestehen Beziehungen, welche einen Rückschluss gestatten (s. nachher).

B. Die Untersuchung mittelst Blau- und Gelbfilter bei Tageslicht¹⁾

geschieht in analoger Weise wie die vorige, jedoch mit Anwendung des Röhrenphotometers; die Resultate sind für die Arbeiten in Ateliers von besonderer Bedeutung.

¹⁾ Analog ist die Prüfung bei elektrischem Lichte.

Man liest (ähnlich wie bei A) die relative Empfindlichkeit $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}}$ ab. Sehr gute Trockenplatten vom Erythrosin-Typus zeigen bei Tageslicht eine relative Empfindlichkeit $\frac{\text{Blaufilter}}{\text{Gelbfilter}} = \frac{2 \text{ bis } 3}{1}$; bei den meisten Handelssorten dieser Art ist die Blauempfindlichkeit durch Zusatz von Pikrinsäure, Tartrazingelb etc. künstlich gedämpft; aber auch die stärkst im Gelb gedämpften Perxantoplaten geben die Relation $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}} = \frac{1 \cdot 2}{1}$, es überwiegt also bei Tageslicht die Blauempfindlichkeit über die Gelbgrünempfindlichkeit; keine Gelatineplatte erreicht Bromsilbercollodion mit Eosinsilber, welches bei dieser Probe überwiegende Gelbempfindlichkeit aufweist, nämlich $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}} = \frac{1}{5 \text{ bis } 6}$.

C. Magnesiumlicht.

Wiederholt wurde das Licht von brennendem Magnesium als Normallichtquelle zur Sensitometrie orthochromatischer Platten empfohlen¹⁾.

Nach meinen Versuchen ist die Verwendung von Magnesiumlicht als Normallichtquelle zur Sensitometrie farbenempfindlicher Platten mit Nachtheilen verbunden.

Das brennende Magnesiumband liefert:

1. je nach der Art des Anzündens und der Länge der Stücke starke, nicht leicht controlierbare Helligkeitsdifferenzen;
2. ist die Farbe des Magnesiumlichtes wohl weiss (bläulichweiss), aber der Antheil an Ultraviolett ist ein bedeutend grösserer als bei weissem diffusen Tageslichte;
3. treten im Spectrum des Magnesiumlichtes neben dem continuierlichen Spectrum auch das Bandenspectrum des Magnesiumoxyds, sowie die grünen Magnesiumtriplets auf, welche in den betreffenden Bezirken die Continuität des Spectrums zerreißen; dadurch werden bei photographisch-photometrischen Versuchen Störungen herbeigeführt²⁾.

Aus diesen Gründen kann ich mich dem Vorschlage, Magnesiumlicht zur Sensitometrie orthochromatischer Platten zu benützen, nicht anschliessen. Die Reduction der Sensitometer-Anzeigen bei Benzin- oder Amyllicht auf die für Tageslicht geltenden Belichtungszahlen kann sicherer als bei Verwendung von Magnesium geschehen.

Trotzdem führte ich Versuchsreihen mit Magnesiumlicht aus, wovon ich einige Ergebnisse in die nachstehende Tabelle mit einbezogen habe.

D. Zusammenstellung der Prüfungsergebnisse einiger Plattensorten des Handels.

Die hier angegebenen Methoden gestatten eine gute Orientierung, wenn man die Versuchsergebnisse kennt, welche die Prüfung von guten und minderwertigen Handelssorten farbenempfindlicher Platten ergibt. Zu diesem Zwecke theile ich eine Reihe derartiger Prüfungsergebnisse in nachstehender Tabelle mit.

¹⁾ Zum Beispiel von H. W. Vogel: III. Congress für angewandte Chemie, 1898 («Photographische Correspondenz», 1898, pag. 479).

²⁾ Dies führte ich in meinen Abhandlungen «Über das Flammen- und Funkenspectrum des Magnesiums» (vergl. pag. 410, I. Theil dieser Abhandlungen) und «Photometrische Untersuchungen der chemischen Helligkeit von brennendem Magnesium Aluminium und Phosphor» (vergl. pag. 149 dieser Abhandlungen) näher aus.

B e z e i c h n u n g	Schwellenwert		relative Empfindlichkeit $\frac{\text{Blau}}{\text{Gelb}}$		
	Benzinlicht 1 m Distanz	Bei Tageslicht (gleich einer gewöhnlichen Bromsilber- platte) in Graden Scheiner	Benzinlicht $\frac{1}{3}$ m Distanz direct einfallend	von weissem Papier reflectiert	
				Diffuses Tageslicht	Magnesium- licht
Orthochromatische Platte des Handels (Erythrosin- platte «ohne Gelbscheibe verwendbar»)					
Sorte a (Kolor)	19°	10 bis 11°	$\frac{1}{4.8}$	1.6 bis 1.9	1 bis 1.13
Sorte b (Schattera)	19°	11 bis 12°	$\frac{1}{4.7}$ bis $\frac{1}{5.5}$	$\frac{2.7}{1}$	$\frac{1.3 \text{ bis } 1.6}{1}$
Sorte c (Kodoïd)	13°	11 bis 12°	$\frac{1}{1.3}$	$\frac{6 \text{ bis } 7}{1}$	$\frac{4.3 \text{ bis } 5}{1}$
Sorte d (Perorto)	15°	9 bis 10°	$\frac{1}{3}$	$\frac{2.8}{1}$	$\frac{1.35}{1}$
Sorte e (sehr starke, mit gelben Farbstoffen gedämpfte Erythrosinplatte, Perxanto)	14°	7 bis 8°	$\frac{1}{8}$	1.2 bis 1.3	—
Sorte f (Lumière gelbgrün)	12°	9°	$\frac{1}{1.3}$ bis $\frac{1}{1.1}$	$\frac{11.3}{1}$	$\frac{4.9}{1}$
Schlechte Sorte orangeempfindlicher Platten . . .	10°	7°	$\frac{2.1 \text{ bis } 2.4}{1}$	$\frac{60}{1}$	$\frac{20}{1}$
Schlechte Sorte einer panchromatischen Platte . .	11°	8°	$\frac{1.8}{1}$	$\frac{62}{1}$	—
Mittelmässige Sorte einer panchromatischen Platte in der Emulsion gefärbt	17°	10 bis 11°	$\frac{1}{2.1}$	$\frac{7.1}{1}$	—
Gute Sorte einer panchromatischen Platte (Ortho- chrom-T-Badeplatte oder Aethylrothplatte)	18 bis 19°	11°	$\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$	1 bis $\frac{1}{1.3}$	—

IV. Die Rolle des Ultraviolett bei photographischen Aufnahmen am Tageslichte.

Die grosse Rolle, welche Ultraviolett bei photographischen Processen spielt, ist bekannt und wurde neuerdings von Ives¹⁾ wieder hervorgehoben, nachdem bereits E. Albert vor 15 Jahren auf die Wichtigkeit des Fernhaltens von ultraviolettem Lichte bei orthochromatischen Aufnahmen²⁾ hingewiesen hatte.

Mittelst der hier beschriebenen Methode der Sensitometrie lässt sich die Rolle, welche ultraviolettes Licht bei photographischen Processen spielt, leicht verfolgen, wenn man irgend eines der bekannten, Ultraviolett absorbierenden Mittel, zum Beispiel Chininsulfat, Aesculin etc. einschaltet oder das Wood'sche für Ultraviolett durchlässige Filter («Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik», 1903, pag. 443) benützt, welches jedoch für Ultraviolett nicht genügend transparent ist.

Gut entsprach bei meinen Versuchen eine 1%ige wässrige Lösung von Chininbisulfat (Schichtendicke 1 cm) in Glaswannen (farbloße Glasscheiben à 1 mm Dicke). Diese Filter schneiden Ultraviolett ungefähr bei der Fraunhofer'schen Linie H ($\lambda = 396$) ab; bei kürzeren Belichtungen rückt die

¹⁾ F. E. Ives schätzt die Mitwirkung des ultravioletten Lichtes sogar bei gewöhnlichen Aufnahmen im Atelier auf die Hälfte der Gesamtwirkung des Tageslichtes («The Amateur Photographer», 1903, pag. 349); eine ältere Publication von Ives über diesen Gegenstand s. «Photographische Correspondenz», 1895, pag. 495; vergl. ferner «Photographische Correspondenz», 1895, pag. 545.

²⁾ Dr. Eugen Albert: «Über eine isochromatische Collodion-Emulsion» («Photographische Correspondenz», 1888, pag. 251).

Absorption etwas weiter ins Violett bis $\lambda = 398$, bei sehr langer Belichtung bis $\lambda = 394$ etwas gegen K , welch letzteres aber noch gedämpft wird (auch Aesculin kann verwendet werden).

Die Differenz der photographischen Wirkung einer Lichtquelle hinter Chininsulfat (sowie hinter Wasserfilter) gibt den Antheil des Ultraviolett am Zustandekommen des Lichtbildes.

Auf diese Weise ermittelte ich den Antheil des Ultraviolett bei der photographischen Bild-Erzeugung am Tageslichte unter Anwendung von Bromsilbertrockenplatten (Glaswannen mit 2 Gläsern à 1 mm); die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bezeichnung	Effect von sichtbarem Lichte	Effect von Ultraviolett
I. Bromsilbergelatine mit Entwicklung.		
a) Der photographische Effect von Tageslicht (reflectiert von weissem Papier) auf Bromsilbergelatine setzt sich zusammen aus	62%	38%
b) Photographischer Effect von Magnesiumlicht (weisses Papier)	30%	70%
c) Gaslicht (Argandbrenner, von weissem Papier reflectiert) . .	80%	20%
II. Chlorsilbergelatine mit chemischer Entwicklung.		
Der photographische Effect von Tageslicht (reflectiert von weissem Papier) auf Chlorsilber setzt sich zusammen aus	1 bis 2%	98 bis 99%

Bei Aufnahmen mit Bromsilbergelatineplatten am Tageslichte überwiegt also die Wirkung des sichtbaren Spectrums über die immerhin beträchtliche Wirkung des Ultraviolett¹⁾; dagegen wird beim Photographieren mit Chlorsilbergelatineplatten fast der ganze Effect vom Lichte im äussersten Violett nächst HK und besonders vom Ultraviolett bewirkt. Auch beim Magnesiumlicht kommt der Hauptantheil der Wirkung dem Ultraviolett zu.

V. Spectrographische Prüfung.

Die beschriebenen Proben mittelst Lichfiltern zeigen nur an, wie gross die Empfindlichkeit einer photographischen Platte im Sensibilisierungsbezirke Roth-Gelb-Grün im Vergleiche zu der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers (im Blau-Violett-Ultraviolett) ist.

In Ergänzung dieser Proben ist stets eine Spectrumphotographie vorzunehmen, welche die wirkamen Farbenbezirke im Detail erkennen lässt.

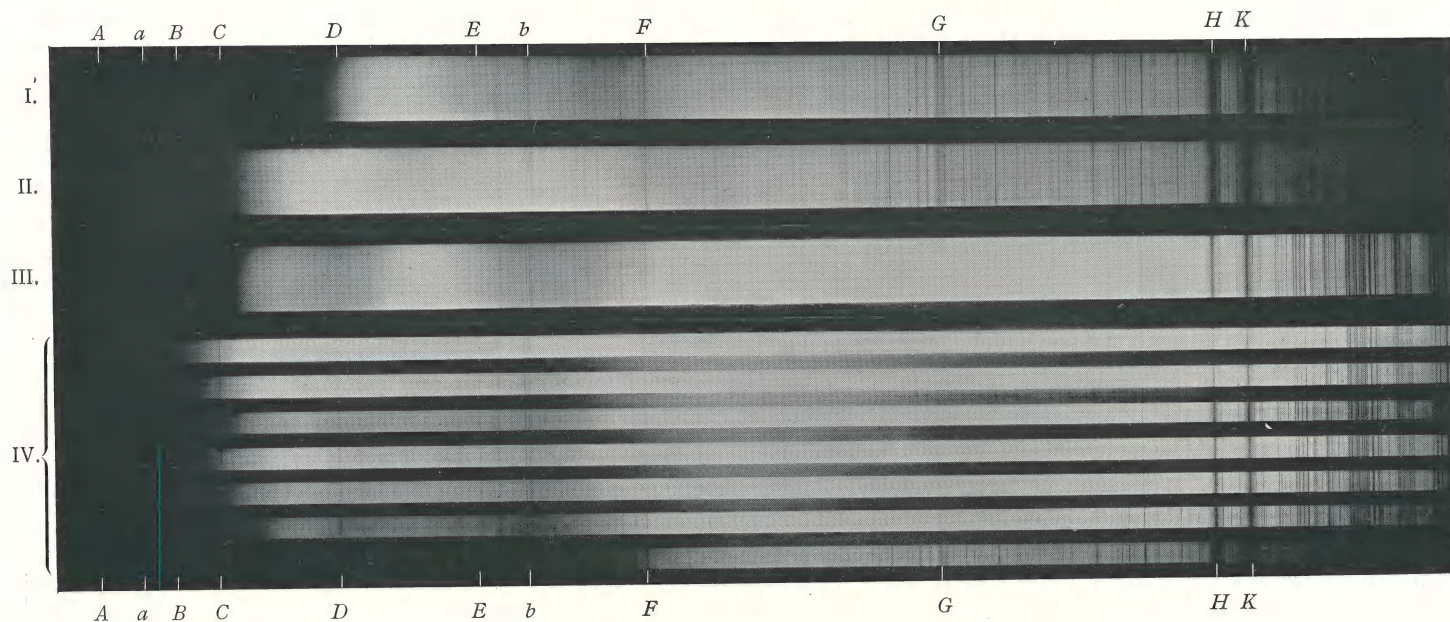
Zu orientierenden Versuchen eignen sich sowohl Glas-, Quarz-, als Gitterspectrographen; ja sogar einfache Spectrographen à vision directe und zwar:

1. Aufnahme des Sonnenspectrums;
2. Aufnahme bei Gaslicht oder Amyllicht mit einphotographierter Natriumlinie. Diese Aufnahmen mit steigender Belichtungszeit ergeben eine Art Spectrophotometrie.

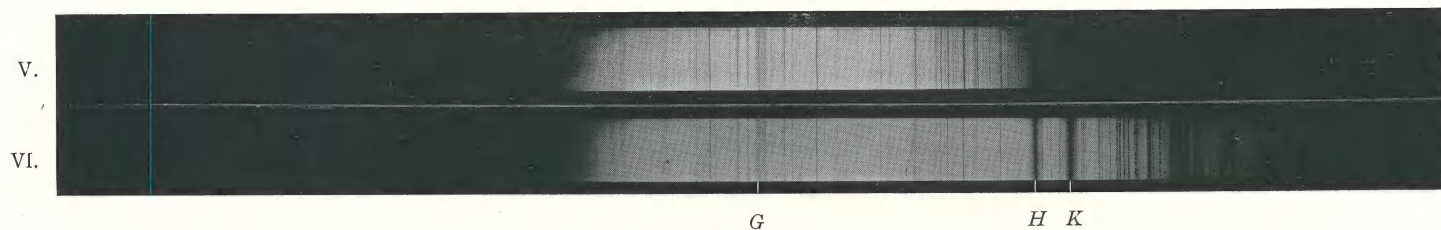
Die Wirkung der verschiedenen Farbensensibilisatoren ist von mir sowie von Professor E. Valenta vielfach untersucht und publiciert worden. Es mag aber vielleicht die Übersicht über die derzeitige Fabrikation farbenempfindlicher Platten erleichtern, wenn ich die vier Haupttypen der gegenwärtig besonders in Betracht kommenden orthochromatischen und panchromatischen Platten an der Hand von Spectrumphotographien (Glasspectrograph) in Taf. XVIII wiedergebe.

¹⁾ Falls bei anderen Versuchsanordnungen das Licht durch dicke, eventuell grünliche Glasmassen dringt, wird das Ultraviolett mehr geschwächt; ebenso treten Schwankungen bei der Reflexion von verschieden gefärbten Flächen ein.

Sensitometrische Prüfung gewöhnlicher und orthochromatischer Platten.



I. Orthochromatische Platte mit Erythrosin. — II. Panchromatische Platte mit Chinaldinecyaninen. — III. Panchromatische Platte, mit Farbstoffgemischen sensibilisiert. — IV. Rothempfindliche Platte, mit Nigrosinen, Indulinen oder Wollschwarz sensibilisiert.



V. Bromsilbergelatineplatte hinter einem Lichtfilter von Methylviolett + Aesculin. — VI. Bromsilbergelatineplatte hinter einem Methylviolettfilter allein.

Wirkung des Sonnenspectrums auf verschiedene photographische Platten. Aufnahmen mittelst des Glasspectrographen.

Spectrum I. Orthochromatische Platte mit Erythrosin. (Zu dieser Type gehören: Viridinplatten von Dr. Schleussner in Frankfurt a. M., Eosinsilberplatten von Perutz in München, Silbereosinplatten von Schattera in Wien, Kolorplatten von Westendorp & Wehner in Köln, orthochromatische Platten von Smith in Zürich, von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, von Schering in Berlin, Schippang in Berlin, Eastman's Kodoidplatten, Edwards isochromatische Platten; ähnlich sind Lumière's orthochromatische Platten.)

Spectrum II. Panchromatische Platte mit Chinaldincyaninen. (Miethe's Aethylroth; König's Orthochrom-T.)

Spectrum III. Panchromatische Platte mit Farbstoffgemischen sensibilisiert. (Beispiel: Erythrosin und Aethylviolett; einigermassen ähnlich ist Azalin, das ist Chinolinroth und Cyanin.)

Spectrum IV. Rothempfindliche Platte, mit Nigrosinen, Indulinen oder Wollschwarz sensibilisiert (ähnliche Spectralwirkung zeigt die rothempfindliche Platte von Schattera in Wien). Gruppe IV zeigt eine Serienaufnahme zur Demonstration der Spectralwirkung mit variabler Belichtungszeit.

VI. Prüfung für Dreifarbendruck.

Für photographischen Dreifarbendruck ist die Kenntniss der relativen Empfindlichkeit der verschiedenen Plattensorten hinter den betreffenden Lichtfiltern (Rothorange, Grün, Blauviolett) von Wert, um die correcte Belichtungszeit bei der Herstellung der drei Theilbilder bemessen zu können.

Am einfachsten ist die Belichtung der Plattenproben hinter den drei Lichtfiltern, welche man acceptiert hat, wobei mein Röhrenphotometer gute Dienste leistet.

Über die genaue Beschaffenheit der drei Filter für Orange, Grün und Blauviolett ist derzeit kaum eine Einigung zu erzielen, weil die Arbeitsmethoden für Dreifarbendruck oder -Projection zu weit auseinandergehen.

Immerhin ist es derzeit am schwierigsten, Trockenplatten von guter Orangerothempfindlichkeit zu bekommen; deshalb glaube ich die Verwendung eines strengen Orangefilters zur Plattenprüfung für Dreifarbendruck vorschlagen zu sollen und zwar zunächst im Vergleiche mit dem blauen Kupfer- und gelben Kaliummonochromatfilter. Mein Orangefilter besteht aus einer Lösung von 1 Theil Naphtolorange (Marke Orange II der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.; Natronsalz des Sulfanilsäure-Azo- β -Naphthols) in 500 Theilen Wasser¹⁾.

Die sensitometrische Prüfung von panchromatischen Platten gegenüber solchen Normallichtfiltern (blauviolette, gelbe und orangefarbige Lichtfilter) gab mir folgende Resultate:

Bezeichnung	relative Lichtempfindlichkeit bei Tageslicht (von weissem Papier reflectiert)		
	Kupferfilter	Kaliummonochromat	Naphtolorange
Gute panchromatische Badeplatte (Typus der Isocyanine)			
Sorte a	1	0.78	0.05
Sorte b	1	1	0.11
Sorte c	1	1.27	0.29
Schlechte Sorte von panchromatischen Platten . .	1	0.14	0.01

¹⁾ Die Charakterisierung des Naphtolorangefilters mittelst quantitativer Spectralanalyse s. pag. 1 ff., IV. Theil dieser Abhandlungen.

Diese Art der Prüfung gestattet eine Orientierung über die Grösse der relativen Orangerothempfindlichkeit farbenempfindlicher Platten.

Will man aber die relativen Belichtungszahlen für die in der photographischen Praxis verwendeten Dreifarbenfilter Violett, Grün und Orange mit Hilfe der Sensitometrie ermitteln, so muss man Normalfilter für Dreifarbenphotographie zugrunde legen.

Ohne endgiltige Regeln aufstellen zu wollen, theile ich im folgenden die Herstellungsart derartiger Lichtfilter mit, welcher ich mich selbst mit Erfolg bediente und welche vor anderen insofern einen Vorzug haben, als sie quantitativ spectralanalytisch (a. a. O.) von mir genau festgelegt sind.

Meine Normallichtfilter für Dreifarbedruck bestehen aus:

1. 1 Theil Methylviolett¹⁾ in 10.000 Theilen Wasser.
2. a) Grünfilter für Platten von der Type Erythrosinplatten:
 - 80 cm^3 Wasser
 - 30 cm^3 Ammoniumpikrat (1 : 200)
 - 15 cm^3 Neu-Patentblau 4 B²⁾ (1 : 1000).

Dieses Filter dämpft stark das Gelb und Gelbgrün.

- b) Grünfilter für Platten vom Typus Aethylroth oder Orthochrom:

- 85 cm^3 Wasser
- 30 cm^3 Ammoniumpikrat (1 : 200)
- 5 cm^3 Neu-Patentblau (1 : 1000).

3. Orangefilter: 1 Theil Naphtholorange (s. vorher) in 500 Theilen Wasser.

Schaltet man diese Farblösungen in Glaswannen (1 cm Schichtendicke) in ein Röhrenphotometer ein und belichtet sie auf weisses Papier (Tageslicht, elektrisches Licht), so erhält man bei gleich langer Belichtung entsprechende Sensitometerplatten, von welchen sich die relative Empfindlichkeit in Scheinergaden ablesen lässt, woraus man die relative Lichtempfindlichkeit berechnen kann. Beispiele einer solchen Untersuchung liefert folgende Tabelle:

Proben mit Dreifarbedruck-Lichtfiltern.

Bezeichnung	relative Lichtempfindlichkeit bei Tageslicht (von weissem Papier reflectiert)		
	Violettfilter	Grünfilter	Rothorange-filter
Gute panchromatische Platte (Typus Isoeyanin)			
Sorte a	1	1	0.09
Sorte b	1	1.6	0.09
Sorte c	1	1.6	0.24
Minderempfindliche panchromatische Platte . . .	1	0.11	0.01

Bei den farbigen Lichtfiltern kann Ultraviolett zur Wirkung gelangen und zwar hauptsächlich beim Blaufilter (Violettfilter), wenig bei Grünfilter mit Pikraten etc., weil Pikrinsäure in dicken Schichten das Ultraviolett praktisch ganz absorbiert; noch weniger bei Naphtholorangefilter. Es liegt die Idee nahe, im Bedarfsfalle Ultraviolett-Absorptionsmittel einzuschalten, was auch von mehreren Seiten versucht wurde. Meine im Atelier sowohl für Farbenlichtdruck als Autotypie (Gelatine-, sowie Collodionverfahren) angestellten Versuche zeigen, dass der Effect von Ultraviolett als störende Lichtart wohl nachweislich ist,

¹⁾ Reines Methylviolett aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

²⁾ Aus den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Comp. in Elberfeld.

allein im Vergleiche zu den übrigen Fehlerquellen nicht so bedeutend ist, dass man praktisch stark fühlbare Störungen beobachten könnte. Immerhin wird die Sensitometrie von Lichtquellen und Prüfung von Lichtfiltern diese einzubeziehen haben.

Dies beweist die von mir vorgenommene Prüfung des Violettfilters (Methylviolettfilter 1 : 10.000) für Dreifarbendruck, welches an und für sich das farbige Licht befriedigend gegen den sichtbaren Spectralbezirk auslöscht, aber keinen Schutz gegen Ultraviolett gewährt. Bei Gemäldereproductionen stört dies wenig, es wird von den bunten Farben durchschnittlich nicht allzuviel Ultraviolett reflectiert. Bei Naturaufnahmen im Freien, zum Beispiel Landschaften in Dreifarbenphotographie, ist aber eine, vielleicht praktisch nicht bedeutende Störung durch Ultraviolett bemerklich¹⁾, weil die Oberfläche der Blätter (Gras und Laub) im Vordergrunde viel diffuses Himmelslicht (nicht wirkliches Grün) reflectieren. Die Gelbdruckplatten drucken an solchen Partien zu hell. Jeder Autotypist kann dies durch Metallretouche sehr gut corrigieren; besser erscheint die photochemische Correctur bei der Negativerzeugung. Es genügt nämlich eine Beimengung von 0·05% Aesculin zum Methylviolettfilter, um das Ultraviolett in der Gegend von *H* gut zu eliminieren; die Expositionszeit ist dann von 1 auf 1½ zu verlängern, welche Verlängerung dem Quantum des ausgeschalteten Ultraviolett entspricht. Spectrum VI zeigt die Wirkung des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatineplatten mit normaler Belichtung hinter einem Methylviolettfilter (Glasspectograph); Spectrum V ist hinter Methylviolettfilter, dem 0·05 Aesculin zugesetzt war, aufgenommen und zeigt die Absorption des ultravioletten Lichtes.

Die Berücksichtigung der von der Violettempfindlichkeit zu trennenden Ultravioletttempfindlichkeit wird jedoch in zweiter Linie in Betracht kommen.

Wichtiger wäre eine Einigung über die bei sensitometrischen Untersuchungen panchromatischer Platten in Verwendung zu ziehenden drei Hauptfilter für Blauviolett, Grün und Orangeroth. Sie sollen so beschaffen sein, dass man damit Dreifarbenphotographien ohne namhafte Retouche herstellen kann; ferner sollen diese Filter mittelst quantitativer Spectralanalyse charakterisiert sein; dass die von mir verwendeten und vorgeschlagenen Lichtfilter in diesen Beziehungen entsprechen, zeigen die damit an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt hergestellten Dreifarben-Licht- und Buchdrucke (Autotypie).

¹⁾ Bei der Herstellung Lippmann'scher Photochromien bereits von Prof. Miethe beobachtet; er schloss das Ultraviolett durch Aesculin aus.

Über photochemische Solarisation.

Von

J. M. Eder.

(«Photographische Correspondenz», 1902, pag. 645 und 703.)

Bekanntlich nimmt die Schwärzung einer belichteten Bromsilbergelatineplatte im Entwickler nur bis zu einer gewissen Maximalbelichtung zu, dagegen bei fortgesetzter Belichtung wieder ab, welche Erscheinung man «Solarisation» nennt. Es ist längst bekannt¹⁾, dass man dem Auftreten der Solarisation durch zweckdienliches Entwickeln entgegenwirken kann, und zwar durch Anwendung schwach wirkender Entwickler, beziehungsweise von Entwicklern, deren Reductionsgeschwindigkeit durch Zusatz von sogenannten Verzögerern (zum Beispiel Bromkalium) oder durch geeignete Mischungsverhältnisse der Entwicklerbestandtheile vermindert ist. Hierher gehören auch die Entwickler mit vermindertem Alkaligehalt oder zum Beispiel Pyrogallol-Sulfit-Entwickler ohne Alkali oder Edinolentwickler mit Acetonsulfit oder anderen Bisulfiten und wenig Alkali. Beim Entwickeln der überbelichteten Platte entsteht stets anfangs ein normales Negativ, welches erst beim weiteren Entwickeln in ein solarisiertes Bild (Positiv) umschlägt. Dies ist das gewöhnliche Phänomen beim Entwickeln partiell solarisierter Bilder.

Man fasste die Theorie dieser Phänomene bisher dahin auf, dass im solarisierten Bilde irgend eine andere Art von photochemischer Zersetzung der Bromsilbergelatine vor sich gegangen sei, als beim normal belichteten Negativ, dass beide Arten dieser verschiedenen Lichtbilder sich übereinander lagern und dass entsprechende Entwickler bald das eine, bald das andere Lichtbild früher zum Erscheinen bringen²⁾, so dass man durch geeignete Wahl der Entwickler die Solarisationserscheinung (Umkehrung des Negativs in ein Positiv) nach Belieben innerhalb gewisser Grenzen befördern oder hemmen kann.

Precht³⁾ stellt die Behauptung auf: «Die Solarisation ist ausschliesslich (!) als ein Entwicklungsphänomen aufzufassen, das mit der photochemischen Umwandlung der Bromsilbergelatine keine unmittelbaren Beziehungen hat».

Diese Theorie ist jedoch falsch und gänzlich unbegründet, wie ich in «Photographische Correspondenz», 1902, pag. 570, zeigte, denn sie ist experimentell schlecht begründet und wohl nur in Unkenntnis der Fachliteratur entstanden.

¹⁾ Die Ansicht, dass bei der Solarisation das durch Lichtwirkung abgespaltene Brom eine Gerbung der Schicht und erschwertes Eindringen der Entwicklerflüssigkeit bewirkte (Luther, Englisch), ist durch die Untersuchungen Lüppo-Cramer's experimentell widerlegt worden (vergl. Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik», 1901, pag. 607; 1902, pag. 482).

²⁾ S. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», III. Bd., 5. Aufl., 1903.

³⁾ «Physikalische Zeitschrift», 1902, pag. 426; «Photographisches Wochenblatt», 1902, pag. 237.

Es ist bekannt, dass man das bis zur Solarisation überbelichtete Bromsilber durch Behandlung mit chemischen Agentien dahin bringen kann, sich normal entwickeln zu lassen. Man braucht nur die überbelichtete Bromsilberschicht vor dem Entwickeln mit gewissen chemischen Reagentien zu behandeln und hierauf mit gewöhnlichen Entwicklern hervorzurufen: dann kann man mit ein und demselben Entwickler ein normales Negativ entwickeln, sonst aber (ohne diese Behandlung) erzeugt der gleiche Entwickler ein Solarisationsbild.

Man kann sich leicht solarisierte Platten herstellen, wenn man eine Trockenplatte in Chapman Jones' Scalenphotometer (vergl. pag. 141 dieser Abhandlungen) beim Lichte eines Auer'schen Gasbrenners etwa 10 Minuten lang bei einem Lichtabstande von circa 40 bis 50 *cm* belichtet. Die Bromsilbergelatineschicht schwärzt sich dabei sichtlich über die ersten 10 bis 12 Felder der Scala. Es sind dann beim normalen Entwickeln je nach der absoluten Lichtempfindlichkeit der Platte die ersten 5 bis 10 Felder des Sensitometers solarisiert, das heisst, sie erscheinen als Diapositiv; die letzten 15 bis 20 Felder geben ein schleieriges Negativ, und zwischen beiden liegt der «neutrale Zustand», welcher die Grenze der Solarisation markiert.

I. Bestimmung der wirkenden Lichtmenge.

Bei meinen Versuchen besass die Auer'sche Gasglühlampe die optische Helligkeit¹⁾ = 73 Kerzen (Hefner-Einheiten = H), während die chemische Helligkeit derselben Lampe (für Bromsilber) = 173 Kerzen betrug; somit war die relative Actinität = 2·36. Unter Berücksichtigung der Lichtabsorption des Jones'schen Sensitometers kann man die zur Wirkung kommende Lichtmenge berechnen.

Die von mir benützten Bromsilbergelatineplatten²⁾ verhielten sich folgendermassen gegen steigende Belichtung:

	Erforderliche Lichtmenge Kerzen-Meter-Secunden (H. M. S.)
Erster Anfang des latenten normalen Lichtbildes (Schwellenwert)	0·1
Kräftiger Mittelton des normalen Negativs	1 bis 2
Kräftige Schwärzung im hellen Lichte	8 bis 10
Beginn der directen photographischen Schwärzung ³⁾	3000 bis 10.000
Beginn der Solarisation an der Grenze der neutralen Zone	27.000 bis 40.000 ⁴⁾
Deutlich abgestufte Umkehrung für Solarisationsdiapositive	300.000 und darüber.

Nimmt man die zur Erzeugung eines normalen Negativs erforderliche Lichtmenge als Einheit⁵⁾ an, so trat bei meinen Versuchen (Pyrogallolsoda-Entwickler ohne Bromkalium!) der deutliche Beginn der Solarisation bei circa 3000facher Überbelichtung ein, eine stärker vorgeschrittene Solarisation braucht mindestens 10.000-, ja sogar 30.000fache Überbelichtung in diesem Sinne. Jedoch variieren diese Zahlen mit der Plattensorte. Belichtet man eine Bromsilberplatte im Abstände von 40 *cm* 1 Stunde lang bei Auerlicht, so treten die Solarisationsphänomene noch ausgedehnter auf als bei 10 Minuten langer Belichtung; sie erstrecken sich reichlich auf die halbe Scala des Jones-Sensitometers. 2 Minuten lange Entwicklung mit Metolsoda-Entwickler oder Pyrogallolsoda gibt sehr schöne Solarisationserscheinungen. Es wirken dann auf die hellste Sensitometernummer über 1,000.000 Kerzen-Meter-Secunden (H. M. S.), während der Schwellenwert der photographischen Platte, wie erwähnt, bei 0·1 H. M. S. liegt. Derartig überbelichtete Platten verwendete ich für meine Experimente.

¹⁾ Berechnet nach Prof. Weber mit Benützung rother und grüner Gläser im Photometer.

²⁾ Handelssorten von gewöhnlicher Lichtempfindlichkeit.

³⁾ Schwankt stark je nach der Plattensorte.

⁴⁾ Je nach der Entwicklungsdauer und Verwendung von gewöhnlichem Metol- oder Pyrogallol-Entwickler.

⁵⁾ Das ist circa 10 Kerzen-Meter-Secunden (H. M. S.) bei meinen Trockenplatten.

II. Zurückdrängung der Solarisationsgrenze durch verzögerte Entwicklung.

Wenn man sehr schwach wirkende, eventuell mit Verzögerern (besonders Bromkalium) versetzte Entwickler benützt, kann man die Grenze der Solarisation stark herabdrücken, das heisst jene stark überbelichteten Stellen der Bromsilberplatte zu einem normalen Negativ entwickeln, welche mit gewöhnlichen Entwicklern solarisieren würden.

Entwickelt man eine solche Platte mit dem in der «Photographischen Correspondenz», 1902, (pag. 569) erwähnten, von einer Seite besonders angepriesenen Acetonsulfit und Edinol, andererseits eine ebenso stark belichtete Platte mit gewöhnlichem Pyrogallolsoda-Entwickler, dem man 1 bis 10 % krystallisiertes Bromkalium zugesetzt hat, so ergibt sich klar und deutlich, dass der letztere Entwickler weitaus besser die Überbelichtung ausgleicht und die Schwelle der Solarisation weit mehr herabdrückt als Acetonsulfit-Edinol; dabei gibt Pyrogallol und Bromkalium kräftigere, besser graduierte Negative in der Region der starken, über die «Solarisationsgrenze» reichenden Überbelichtung.

Diese Eigenschaft des gewöhnlichen Pyrogallol-Soda-Entwicklers, durch viel Bromkalium sich enorm verzögern zu lassen¹⁾ und dann enorme Überbelichtungen auszugleichen, ist aber längst bekannt; ähnliches gilt von manchen anderen Entwicklern.

Mit Bezug auf die Entwicklungsmodalität überexponierter Platten will ich noch erwähnen, dass bekanntlich viele Entwicklerlösungen ohne Alkali das latente Bromsilberbild sehr langsam entwickeln und mit steigendem Alkalizusatz energischer werden. Das müssen Dilletanten ebensogut wie Fachleute wissen und derartige Versuche gelingen sowohl mit als auch ohne Acetonsulfit. Deshalb brauche ich auf weitere Details hierüber nicht einzugehen.

Man darf sich aber nicht verleiten lassen, die Solarisation ausschliesslich als Entwicklerphänomen zu betrachten (vergl. «Photographische Correspondenz, 1902», pag. 569).

III. Herabdrückung der Solarisationsgrenze bei überexponierten Trockenplatten durch Behandlung mit Chromsäure vor dem Entwickeln.

Wässrige Lösungen von Brom führen das solarisierte Lichtbild in normal (das ist negativ) sich entwickelnde Bromsilbergelatine über; bei längerer Einwirkung werden beide Lichtbilder zerstört. Diese Beobachtung machte Lüppo-Cramer für Collodiumemulsion sowie für Gelatineplatten²⁾, bei welchen aber eine störende Gerbung der Gelatine eintritt. Dann fanden Schaum und Braun³⁾, dass Ammoniumpersulfat nicht nur das latente Lichtbild allmählich zerstört, sondern auch die Solarisation aufhebt; solarisierte Bromsilbergelatineschichten lassen sich nach 24stündigem Baden in 2½ % iger Persulfatlösung mit Hydrochinon normal entwickeln. Ähnlich und noch rascher, sowie sehr präzise wirkend fand ich eine wässrige Lösung von Chromsäure (1 g Kaliumbichromat, 3 g Schwefelsäure und 100 cm³ Wasser⁴⁾). Diese Lösung zerstört das schwache normale, latente Lichtbild⁵⁾ und drückt die Solarisation enorm herab; hierbei werden die stark solarisierten Bromsilberbilder nach 10 bis 15 Minuten langer Einwirkung in einen Zustand übergeführt, welcher die normale Entwicklung eines normalen Negatives (an Stelle des

¹⁾ Zuerst angegeben in Eder's «Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilbergelatine», 1883, pag. 247, wo Zusätze bis zu 1% Bromkalium empfohlen waren.

²⁾ Lüppo-Cramer: «Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie», 1902, pag. 106. Vergl. ferner «Photographische Correspondenz», 1901, pag. 348; 1902, pag. 134.

³⁾ «Photographische Mittheilungen», 1902, pag. 224.

⁴⁾ Von mir im Jahre 1881 zum Zerstören von Lichtschleier zuerst verwendet («Photographisches Atelier», 1881).

⁵⁾ Zum Beispiel gilt dies für Trockenplatten, welche im Scheiner-Sensitometer eine kräftige Schwärzungsscala beim Entwickeln von Nr. c bis 16 geben; solche latente Bilder werden von Chromsäure ganz zerstört.

Solarisationsdiapositives) gestattet¹⁾. Dabei wird die vorhandene directe photographische Schwärzung der überbelichteten Platte an den schwächeren Graden des Sensitometers partiell zerstört; die übrig bleibenden geschwärzten Bildstellen entwickeln sich nach der Chromsäurebehandlung aber trotzdem nicht solarisiert, sondern als normales Negativ²⁾.

Man kann mit dieser Chromsäurelösung sehr schön die Aufhebung der solarisierenden Wirkung des Lichtes demonstrieren.

Sogar die unmässig lange gradatim erfolgte Belichtung bis über eine Million Kerzen-Meter-Secunden, welche die eclatanten Solarisationsphänomene in schönster Abstufung mit sich bringt, kann durch die mit Schwefelsäure angesäuerte Bichromatlösung nach 15 Minuten langer Einwirkung zurückgedrängt werden; der gewöhnliche Schwellenwert der Trockenplatte (giltig für den Beginn des Entstehens des latenten, entwicklungsfähigen, normalen Negatives) wird von 0.1 H. M. S. zum Beispiel auf 30.000 H. M. S. verschoben, und zwar unter völliger Wahrung der Gradation der stark belichteten Theile.

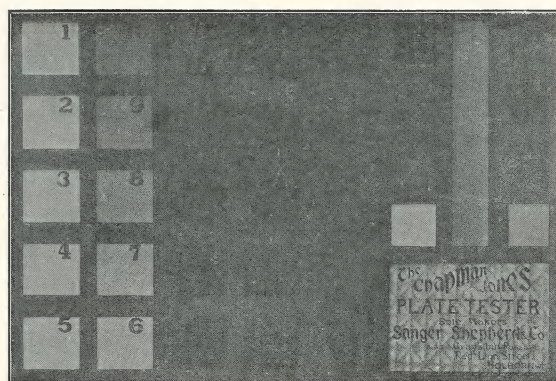


Fig. 17. Überexponierte, solarisierte Bromsilbergelatineplatte entwickelt mit Metol-Soda.

Benützt man concentrirtere Chromatlösungen bei Gegenwart von Salpetersäure, zum Beispiel 2 g Kaliumbichromat, 6 cm³ concentrirte Salpetersäure und 100 cm³ Wasser bei $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ stündiger Wirkungsdauer, so bewältigt man damit besonders starke Solarisationsphänomene. Es ergibt eine solche überexponierte Platte nach dem Waschen und Entwickeln, zum Beispiel mit gewöhnlichem Metol-Soda-Entwickler, ein schleierloses, wohl graduiertes Negativ (zum Beispiel Nr. 1 bis 13 oder 20 Nummern des Jones-Sensitometers, je nach der Länge der Behandlung in der Säure) nach 5 bis 15 Minuten langer Hervorrufung, während derselbe Entwickler eine ebenso überexponierte Platte ohne Vorbad unter den stärksten Solarisationserscheinungen schleierig entwickeln würde.

Fig. 17 bis 19 zeigen die Facsimile der bis zur starken Solarisation belichteten und entwickelten Bromsilberplatten vor und nach dem Behandeln mit Chromsäure. Fig. 17 zeigt das beim gewöhnlichen Entwickeln entstehende Solarisationsbild; Fig. 18 die partielle Zurückdrängung der Solarisationsgrenze durch 15 Minuten langes Behandeln mit Bichromat und Schwefelsäure und darauffolgendes Entwickeln, wobei schon theilweise ein normales Negativ auftritt und der allgemeine Lichtschleier am Grunde der Platte (Folge von Irradiation und Lichthofbildung) partiell zerstört ist; Fig. 19 die vollständige Umwand-

¹⁾ Über die Zerstörung des solarisierten Bildes durch partielles Fixieren in Fixiernatron s. Englisch: «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1901, pag. 78. Es ist fraglich, ob diese verschiedenen Arten der Zerstörung des solarisierten Bildes auf dieselben chemischen Fundamental-Reactionen zurückzuführen sind, trotzdem ihr Schlusseffect so ziemlich derselbe ist.

²⁾ Es liegt also ein verschiedenes chemisches Verhalten der Bildsubstanz des «solarisierten» und des direct geschwächten Bromsilbers vor.

lung des Solarisationsbildes in ein sich normal entwickelndes Negativ nach Behandlung mit Bichromat und Salpetersäure. Sämtliche Platten sind mit demselben Metol-Soda-Entwickler hervorgerufen.

Diese präzise Function genannter Chromsäurelösungen macht sie geeignet zu einem der schönsten photographischen Vorlesungs-Experimente; man kann zeigen, wie die Substanz des solarisierten Lichtbildes durch die genannte Chromsäurelösung (ähnlich, aber sicherer als mit Bromwasser) zerstört wird

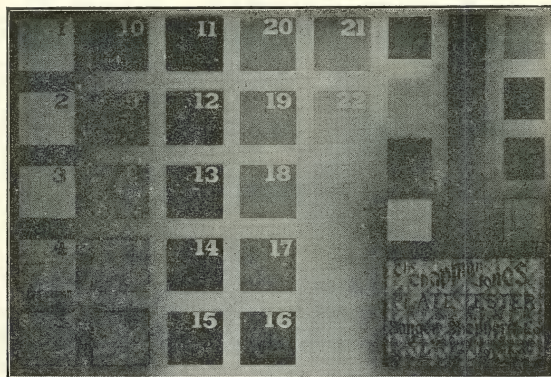


Fig. 18. Ebenso überexponierte Bromsilbergelatineplatte, 15 Minuten lang behandelt mit Bichromat und Schwefelsäure, dann mit Metol entwickelt.

und eine Bildsubstanz resultiert, welche durch gewöhnliche Hervorrufher sich zu einem normalen Negativ entwickeln lässt.

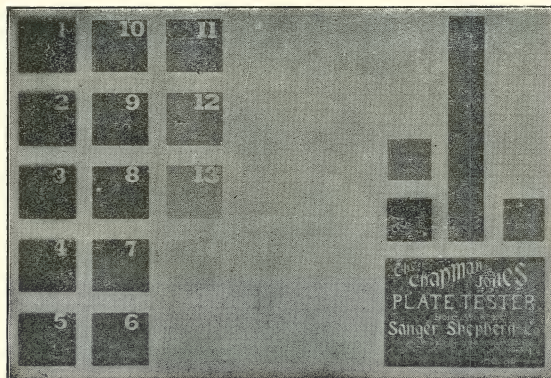


Fig. 19. In derselben Weise überexponierte Bromsilberplatte wie bei 17 und 18, aber vor dem Entwickeln mit Bichromat und Salpetersäure behandelt.

Diese Behandlung der solarisierten Platten mit Chromsäure ist noch radicaler für die Aufhebung der Solarisation wirksam als die blosse Variation (Verzögerung) der Entwicklerflüssigkeit; man kann die Solarisation innerhalb sehr weiter Grenzen aufheben, ohne an der Zusammensetzung der gewöhnlichen Entwickler irgend etwas zu ändern. Übrigens sind sämtliche von mir unter II und III angegebene Methoden zur Aufhebung der Solarisationsphänomene sicher und mit stets gutem Erfolge auszuführen.

Unterschied des Solarisationsbildes auf Jodsilber und Bromsilber.

Belichtet man eine nasse Jodsilbercollodionplatte (mit anhaftendem Silbernitratbade) unter dem Jones-Sensitometer bei schwachem diffusen Tageslichte, so lässt sich mit dem bekannten Eisenvitriol-entwickler ein normales Negativ entwickeln.

Verlängert man die Belichtung sehr bedeutend, zum Beispiel auf 3 Minuten im Sonnenlichte oder mehr, so färbt sich die Schicht dunkel und es entwickelt der saure Eisenvitriolentwickler ein partiell solarisiertes Bild¹⁾.

Das Solarisationsbild auf Jodsilbercollodion wird durch Chromsäure²⁾, ebenso wie das normale, latente, negative Lichtbild, zerstört. Die Zerstörung beider Bildarten geht langsam, gradatim vor sich, ohne dass ich hierbei ein Zwischenstadium hätte beobachten können, bei welchem das positive Solarisationsbild in das normale, negative Lichtbild umgewandelt worden wäre, was bei Bromsilbergelatine leicht und sicher gelingt (s. meine Mittheilung in der «Photographischen Correspondenz», 1902, pag. 647).

Ich stellte auch noch einen Parallelversuch mit nassem Bromsilbercollodion (hergestellt nach dem Badeverfahren im Silberbade³⁾) an und fand, dass Chromsäure das Solarisationsbild in diesem Falle ganz analog wie Bromsilbergelatine so verändert, dass es sich zu einem normalen Negativ herabdrücken lässt.

Es liegt also hier ein bemerkenswert verschiedenes photochemisches Verhalten des Solarisationsbildes einerseits auf Jodsilber und andererseits auf Bromsilber (mit dem oben angegebenen Entwicklungsverfahren) vor.

¹⁾ Zur Erklärung dieses Solarisationsphänomens kann natürlich die Annahme einer eventuellen Gerbung oder Härtung des Bindemittels an den solarisierten Stellen nicht herangezogen werden (vergl. pag. 353 der «Photographischen Correspondenz», 1901 und pag. 166 dieser Abhandlungen).

²⁾ S. die analoge Versuchsordnung beim Arbeiten mit Trockenplatten, «Photographische Correspondenz», 1902, pag. 647.

³⁾ Die Rezeptur hierfür war nach Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., Bd. II, pag. 456, gewählt, jedoch war das Bromcadmiumcollodion ohne Eosinzusatz hergestellt. Als Entwickler diente Eisenvitriollösung.

Solarisationserscheinungen in der Spectrumphotographie.

Von

J. M. Eder.

Bei normalen Belichtungen entsteht, entsprechend dem gewöhnlichen photographischen Negativprocesse, beim Photographieren des Sonnenspectrums ein normales Negativ.

Setzt man Bromsilbergelatineplatten bei sehr verlängerter Belichtungszeit der Einwirkung des Sonnenspectrums aus, so erfolgt deutliche Schwärzung (Grauviolett-färbung) der Bildschichte¹⁾ zuerst im blauvioletten und ultravioletten Bezirke des Spectrums, entsprechend der Maximalempfindlichkeit der Bromsilbergelatine, und dann schreitet die Schwärzung mit steigender Belichtungszeit allmählich gegen Grün, sehr langsam gegen Gelb und noch viel später gegen Roth vor. Entwickelt man solche Platten mit gewöhnlichen photographischen Entwicklern, zum Beispiel alkalischem Metol- oder Pyrogallol-Entwickler oder dergleichen, so entsteht ein Diapositiv (Umkehrung des Negatives in ein Positiv), aber nur an den Stellen der Maximal-Empfindlichkeit, während an den Stellen des Spectrums, die an und für sich geringe chemische Wirksamkeit auf Bromsilber äussern, noch ein (wenn auch stark verschleiertes) Negativ vorhanden ist.

Diese Erscheinungen sind oftmals studiert worden²⁾, bieten aber noch vielerlei Neues. Lässt man während des Belichtens diffuses Licht auf die Platte wirken, oder wendet man kräftige Vor- oder Nachbelichtung an, oder lässt man weisses Licht auf die Platte während der Entwicklung fallen, so treten Variationen dieses Phänomens ein; durch Beimengung gewisser Substanzen zur Bromsilbergelatine (zum Beispiel Kaliumnitrit nach Abney und Lüppo-Cramer, von Sulfiten nach Abney und Precht) lassen sich die Solarisationsphänomene hemmen, durch gewisse Variationen im Entwickler (s. vorhergehende Mittheilung) beschleunigen oder zurückdrängen; durch Oxydationsmittel (Bromwasser, Chromsäure, Persulfat, s. pag. 168) lässt sich das Solarisationsphänomen wegätzen, so dass die Bromsilbergelatine nach dieser Behandlung beim Entwickeln ein normales Negativ liefert, falls nicht die Überbelichtung ganz enorm weit getrieben wurde.

Es sollen hier nur die Solarisationsphänomene im Sonnenspectrum beschrieben werden, welche bei thunlichstem Ausschlusse von diffusem Lichte³⁾ vor sich gehen und durch gewöhnliche alkalische

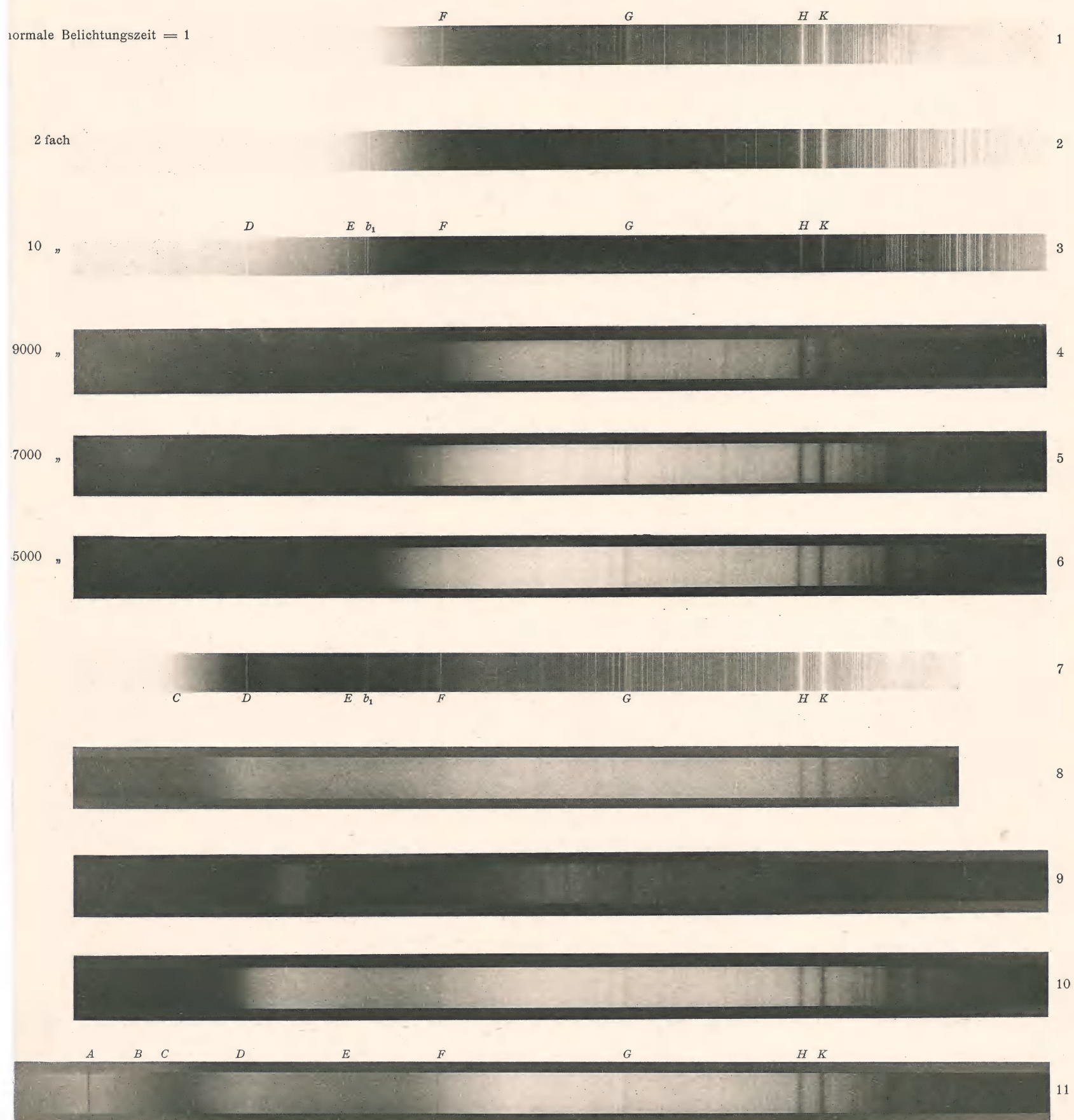
¹⁾ Vergl. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», I. Bd., 3. Aufl., I. Theil, 1. Hälfte, pag. 241 und III. Bd., 5. Aufl., pag. 141 (1902).

²⁾ Vergl. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», I. und III. Bd.

³⁾ Ich verwendete einen Glasspectrographen mit einem einzigen Compoundprisma; einfache Glaslinsen dienten als Collimator und Objectiv; der Apparat war mit schwarzem Sammt ausgefüttert, ferner waren Sammtblenden im Innern eingeschaltet etc.; bei Glaslinsen scheint sich übrigens im Infraroth stets etwas Lichtzerstreuung durch die Glasmasse geltend zu machen.

Phänomene der photographischen Überbelichtung.

(Solarisationserscheinungen im Spectrum.)



1 bis 6. Sonnenspectrum auf Bromsilbergelatine mit Entwicklung (1 mit normaler Belichtungszeit; 2 mit doppelter, 3 mit 10facher Belichtung; 4 bis 6 Fortschreiten der Solarisation bei 9000, 27000, 135000 facher Belichtung). — 7. Normales Negativ auf einer mit Toluchinaldin-Toluchinolin-Äthylcyaninjodid (Orthochrom T) sensibilisierten Platte. — 8. Solarisationserscheinung auf einer ebensolchen Platte. — 9. Beginn der Solarisation auf einer Erythrosinplatte (7000fach über das Normale überexponiert). — 10. Fortschreiten der Solarisation bei einer 15000fach überbelichteten Erythrosinplatte. — 11. Solarisationserscheinung bei einer mit Cyclamin sensibilisierten Platte bei 200000facher Überbelichtung.

Sämmtliche Spectrumphotographien (Glasspectrograph) sind Facsimile der Originalnegative.



Entwicklung zum Erscheinen zu bringen sind. Diese Erscheinungen sind in ihrer charakteristischen Folge in Tafel XIX abgebildet (Facsimile der entwickelten und fixierten Original-Aufnahmen).

Tafel XIX, Spectrum 1, zeigt die Wirkung des prismatischen Sonnenspectrums (Glasprisma) bei normaler Belichtung; Spectrum 2 bei verdoppelter Belichtung, wobei die Wirkung bis zur Fraunhofer'schen Linie *E* vorrückt; Spectrum 3 bei 10facher Überbelichtung, wobei die Wirkung schon schwach über *D* vorschreitet und im Blauviolett die ersten Anzeichen der Solarisation schwach bemerkbar werden.

Bei 9000facher Überbelichtung (Spectrum 4) tritt beim Entwickeln (mit Metol-Soda) Solarisation der Bromsilbergelatineplatte in jenen Bezirken des Spectrums auf, welche im normalen Negativprocesse die Maximalwirkung äussern und wo auch die directe Schwärzung der Bromsilbergelatine zuerst beginnt.

Ungefähr analog dem Vorrücken des normalen Negatives bei verlängerter Belichtung nach beiden Seiten des Spectrums macht sich ein Vorrücken der Solarisationserscheinung bei 27000 bis 135000facher Überbelichtung (s. Spectren 5 und 6) bemerklich.

Es lässt sich leicht constatieren, dass das Bromsilber bei so enormen Belichtungen deutliche Schwärzungserscheinungen zeigt und zwar ziemlich genau an jenen Bezirken, welche beim Entwickeln mit Metol-Soda (ohne Bromkalium) solarisieren. Beide Phänomene (Schwärzung und Solarisation) scheinen in manchen Fällen parallel zu laufen und bei gewöhnlichen Trockenplatten eilt die directe Schwärzung in der Regel etwas dem Solarisationsphänomen (selbst bei Anwendung starker Metol-Soda-Entwickler) voraus¹⁾.

Untersucht man Bromsilbergelatineplatten, welche mit Farbstoffen sensibilisiert sind, auf ihr Verhalten gegen Schwärzung und Solarisation im Spectrum, so ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede²⁾.

Eine mit Orthochrom *T* oder auch mit Aethylroth sensibilisierte Bromsilbergelatine-Trockenplatte liefert bei kurzer Belichtung ein normales Spectrumnegativ, welches Spectrum 7 sehr deutlich zeigt.

Bei sehr starker Überbelichtung ergibt sich ein Solarisationsphänomen (Spectrum 8), welches sich ziemlich gut (aber nicht ganz) dem normalen Negative anschliesst. Bemerkenswert ist der Umstand, dass Orthochrom *T*-Platten häufig im Sonnenspectrum eine Schwärzung viel früher annehmen, als das Solarisationsphänomen auftritt; es gibt also Fälle, wo bei derartigen Platten die Schwärzung dem Solarisationsphänomen vorauseilt.

Bei Erythrosin- und Eosinplatten (in der Substanz gefärbte Emulsionen) entstehen bekanntlich zwei getrennte Sensibilisierungsmaxima im normalen Negative (s. II. Theil, pag. 92 und Taf. XIX, Spectren 9 und 10; III. Theil, pag. 14 und 78; IV. Theil, pag. 16, Taf. II, Spectrum 10); genau in denselben Spectralbezirken beginnen die Solarisationserscheinungen (Taf. XIX, Spectrum 9) und schreiten bei verlängerter Belichtung (Spectrum 10) vor, so dass das normale Negativ bei kurzer Belichtung an denselben Stellen des Spectrums eine Lichtwirkung zeigt, wo bei starker Überbelichtung später das Solarisationsphänomen bei 7000- und 15000facher Belichtungszeit erscheint; bei diesen Platten begleitet wieder die directe Schwärzung der Erythrosinplatten ziemlich genau die Solarisationserscheinung. Behandelt man

¹⁾ In der Regel gibt jene Platte, welche sich am raschesten direct schwärzt, die grössten Solarisationserscheinungen. Dies ist aber keineswegs allgemein giltig. Schattera-Platten (Wien) zeigen besonders schöne Solarisationsphänomene, obschon sie sich nicht am raschesten im Lichte dunkel färben; manchmal eilt die Solarisation der Schwärzung voraus, obschon es in der Regel (bei weissem Lichte) umgekehrt ist. Gewisse Rapidplatten des Handels haben einen viel kleineren Schwellenwert als gewöhnliche Schleussnerplatten und zeigen doch dieselbe Solarisationsgrenze unter sonst gleichen Umständen. Es läuft also in manchen Fällen weder die Fähigkeit einer Trockenplatte, sich im Lichte direct zu schwärzen, mit dem Schwellenwerte bei der Entstehung des normalen Negatives parallel, noch ist der Schwellenwert proportional der Fähigkeit des Bromsilbers zu solarisieren.

²⁾ Vergl. meine vorläufige Mittheilung am Berliner Congress für angewandte Chemie. Mitgetheilt in der «Photographischen Correspondenz», 1903, pag. 458.

aber solche 15000fach überbelichtete Spectrumphotographien vor dem Entwickeln mit meinem Gemische von Chrmsäure und Salpetersäure etc. (s. pag. 168), so lassen sie sich sowohl im grünen wie im blauvioletten Bezirke normal entwickeln.

Sensibilisiert man Bromsilbergelatine mit Cyanin¹⁾, Cyclamin²⁾ oder Chinolinroth, so tritt bei normaler Belichtung im Orangegelb bis Gelbgrün ein Sensibilisierungsmaximum ein, nebst der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blau, Violett und Ultraviolett; das Bild ist überall ein normales Negativ. Bei 200000facher Überbelichtung tritt in diesen Bezirken, im Orangegelb, sowie Blauviolett, kräftige Solarisation (mit Metol-Soda-Entwickler) ein; jedoch ist das Phänomen sehr von der Concentration des zur Sensibilisierung dienenden Farbstoffbades abhängig³⁾; an diesen Stellen tritt (vor der Entwicklung) auch die mehrfach erwähnte directe Schwärzung ein und man könnte glauben, Solarisation und Schwärzung stehen im ursächlichen Zusammenhange.

Bei diesen Cyclamin-, Chinolinroth-, Cyaninplatten oder den sich ähnlich verhaltenden Alizarinblau-bisulfit⁴⁾ und Formylviolettplatten⁵⁾ tritt aber eine sehr starke Solarisationserscheinung im äussersten Roth und Infraroth ein, welche in ähnlichen Fällen schon von anderen Forschern beobachtet worden war; in diesem rothen Bezirke geht aber der Solarisation keineswegs eine deutliche directe Schwärzung voraus, sondern es ist nicht einmal schwache Graufärbung zu bemerken. Spectrum 11, Taf. XIX, zeigt dieses Phänomen (Facsimile der entwickelten und fixierten Originalplatte) und beweist den merkwürdigen Fall, dass auf ein und derselben Platte Solarisationsphänomene auftreten können, welchen directe Schwärzung parallel läuft, während in anderen Spectralbezirken Solarisation unabhängig von der Schwärzung auftritt.

Vergleicht man damit meine Beobachtung (s. pag. 168), dass Chrmsäure das solarisierte Bild wegbeizt, nicht aber die Schwärzung des Bromsilbers beseitigt, sowie die analogen gründlichen Experimente Lüppo-Cramer's⁶⁾, so ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit, dass das Solarisationsphänomen auf Bromsilber wohl häufig von directen Schwärzungserscheinungen begleitet ist, ohne dass aber Schwärzung und Solarisation in ursächlichem Zusammenhange stehen.

¹⁾ Wird eine mit sehr schwacher Cyaninlösung nach Debenham (III. Theil, pag. 96) sensibilisierte Bromsilbergelatineplatte dem Sonnenspectrum ausgesetzt, so entsteht ein normales Negativ von Ultraviolett bis ins Roth über die Fraunhofer'sche Linie C gegen B (Maximum zwischen C und D); bei starker Überexposition tritt zuerst directe Schwärzung im Blauviolett, viel später im Orange und nicht im äussersten Roth ein; die Solarisation erfolgt zuerst im Blauviolett, dann im äussersten Roth und viel später im Orange. Ist die Lösung des Cyanins concentrirter, so tritt die directe Schwärzung im Orange viel besser auf, ebenso die Solarisation im äussersten Roth (zum Beispiel Übergiessen der Platten mit alkalischer Cyaninlösung 1:500, trocknen, baden in Wasser während 2 Minuten und exponieren im nassen Zustande). Wahrscheinlich wird, wie Nutting angibt (Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1903, pag. 412), beim Belichten rasch das Cyanin zerstört und verliert sein Absorptionsband.

²⁾ Badeplatten von 3 cm³ Cyclaminlösung (1:500), 100 cm³ Wasser und 1 cm³ Ammoniak. Die directe Schwärzung im Blauviolett, sowie an der Stelle des Sensibilisierungsbandes im Gelb läuft ungefähr parallel dem Solarisationsphänomen. Im Orangeroth bleibt sehr lange das normale Negativ bestehen und im äussersten Roth und Infraroth tritt deutliche Solarisation auf; ähnlich verhält sich Chinolinroth.

³⁾ Vergl. Eder's «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1903, pag. 287.

⁴⁾ Alizarinblau-Bisulfitplatten nach Eberhard: 5 cm³ Alizarinblaubisulfitlösung (1:500), 100 cm³ Wasser, 9 Tropfen Silbernitratlösung (1:50) und 1 bis 2 cm³ Ammoniak; Badedauer: 3 Minuten. Im Blauviolett tritt bei starker Überexposition zuerst directe Schwärzung auf, viel später im Orange. Die Solarisation läuft hier nicht parallel dem Entstehen des normalen Negativs im Spectrum. Es tritt im Sensibilisierungsmaximum (das ist im normalen Negative) im Roth bei A äusserst schwer directe Schwärzung und Solarisation ein, dagegen erscheint directe Schwärzung und Solarisation im Orange ziemlich leicht, das ist an einer Stelle, wo im normalen Negative ein Minimum auftritt. Das Phänomen ändert sich mit der Farbstoffconcentration.

⁵⁾ Als Farbbad diente: 2 cm³ Formylviolett, 1 cm³ Ammoniak und 100 cm³ Wasser. Bei Formylviolettplatten laufen directe Schwärzung und Solarisation ziemlich parallel.

⁶⁾ «Photographische Correspondenz», 1901 und ff.

III.

VERHALTEN DER SILBERSALZE GEGEN DAS
SPECTRUM

(FARBENSENSIBILISATOREN).

